



ED n° 432 : Sciences des métiers de l'ingénieur

le 20 novembre 2006

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris, BP 87, 91003 EVRY Cedex

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Anthony Bunsell et Jacques Renard pour m'avoir accordé très largement leur confiance pour ces travaux de recherche. J'ai beaucoup apprécié leur disponibilité, la qualité de nos échanges, les tentatives de discussions en anglais... La pertinence de leurs points de vue et de leurs conseils ont été d'une grande richesse pour moi et ont permis d'orienter l'étude au mieux et d'atteindre les objectifs fixés.

En parallèle, je remercie le CETIM pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet concret et motivant. Merci à H. Mallard et P. Castaing, qui en sont à l'origine et qui ont suivi son évolution.

Merci aussi aux directeurs successifs du Centre des Matériaux, Jean-Pierre Trottier et Esteban Busso, de m'avoir accueilli pendant ces trois années.

Je remercie vivement les membres du jury pour l'attention qu'ils ont portée à mon travail et pour les échanges scientifiques qui ont pu en découler avant ou pendant la soutenance. Merci aux rapporteurs, M.-C. Lafarie Frenot et A. Vautrin, et aux examinateurs, P. Krawczak et P. Castaing.

Je tiens ensuite à remercier le Centre des Matériaux dans tout son ensemble.

Un grand merci à Alain Thionnet pour sa disponibilité, la contribution qu'il a apportée à ce projet et sans qui l'avancée du modèle développé n'en serait sûrement pas là aujourd'hui.

Merci ensuite à Yves Favry, Jean-Christophe Teissède et Yann Auriac, qui ont su apporter toutes leurs compétences à cette étude, à de nombreuses occasions et dans de nombreux domaines (la liste serait trop longue...). Leur expérience dans le laboratoire m'a été précieuse. Merci également à Anne Piant pour ses nombreux conseils, dans la préparation des exposés notamment. J'en profite pour remercier Michel Boussuge de nous avoir accueillis (et supportés) chez lui, lors de l'ECCM. Je remercie aussi les spécialistes des équipements, notamment Maria Betbeder pour les observations au MEB, Alain Naslot, Joseph Valy, et tous les membres de l'atelier. Merci aussi à Grégory qui a permis de résoudre bon nombre de problèmes informatiques. Pour tous les petits coups de pouce dans l'utilisation de ZéBuLoN, je n'oublie pas non plus les membres de l'équipe Cocas, et tous les autres (la liste est longue...).

Je remercie également Odile Adam pour son aide dans la recherche bibliographique Liliane Locicero et Valérie Lemerrier pour toutes les démarches administratives.

Je terminerai ce petit tour du Centre par tous les autres, avec qui j'ai partagé de très bons moments, en particulier les déjeuners gastronomiques de la SNECMA, les pauses-café où l'on refait le monde, les trajets plus-que-remuant de la navette, l'organisation des petits déjeuner emploi... : Anne, Anne-Sophie, Bénédicte, Benjamin, Céline, Christophe, Edwige, Elodie, Géraldine, Jean-Christophe, José, Julie, Kamel, Karine, Ludovic, Mélissa, Michel, Nicolas, Olivier, Pongsak, Sandrine, Sébastien(s), Stéphanie, Sylvain, Virginie, Yann(s), Yves...

Enfin l'ensemble du personnel qui contribue à la dimension chaleureuse de ce centre de recherche.

Je souhaite de plus remercier les personnes qui m'ont permis de traverser ces trois années de la meilleure façon et de ne pas penser qu'à la thèse : les tennismen du PUC, les théâtres de Bistronoia, les amis lyonnais, auvergnats, rodéziens, bretons-normands, de la rue couche et d'ailleurs...

Finalement, je remercie de tout cœur Véronique, pour m'avoir supporté (et supporter encore) et encouragé tout au long de ces trois années (et bien avant aussi...). Merci à Ghislaine et à tous les Degoute.

Merci à mes parents et toute ma famille, qui m'ont toujours soutenu.

Merci à toutes et tous.

L'étude présentée ici a été réalisée au Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP), en collaboration avec le Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM) de Nantes, dans le cadre du laboratoire commun LAMPC.

RESUME

La présente étude traite de la durabilité (vieillissement) en milieu humide et de l'endommagement par fissuration de matériaux composites à matrice organique (CMO).

La diffusion d'eau dans le matériau (matrice époxy renforcée par des fibres de verre) est tout d'abord analysée expérimentalement par détermination des cinétiques d'absorption sous différentes conditions d'humidité. Des baisses de différentes propriétés mécaniques en fonction de la quantité d'eau absorbée sont mises en évidence et quantifiées lors d'essais expérimentaux de traction. Les mécanismes physiques à l'origine de ces modifications sont identifiés. Un mode d'endommagement particulier, la fissuration intralaminare, ainsi que son couplage avec l'humidité, sont aussi étudiés expérimentalement. Des différences entre évolutions réversibles et irréversibles de propriétés sont mises en évidence et analysées en détail.

Un modèle prédictif qui prend en compte les effets d'endommagements d'origine hydrique et/ou mécanique est alors proposé. Un calcul couplé diffusion/mécanique, sur un logiciel de modélisation par éléments finis, permet de déterminer le comportement global du matériau, connaissant le gradient de propriété suivant l'épaisseur. Il est donc possible de suivre en continu au cours du vieillissement l'évolution de rigidité du matériau, pour n'importe quel état de fissuration et d'absorption (i.e. n'importe quel état intermédiaire entre état sec et état saturé en eau). Des essais numériques de cyclages, à la fois de chargement mécanique (charge-décharge) et de vieillissement (absorption-séchage) ont enfin été menés avec succès. Il est ainsi possible de simuler n'importe quelle condition (température, humidité, épaisseur, chargement appliqué) et donner une estimation des propriétés du matériau tout au long de son utilisation.

Mots clés : matériau, composite, vieillissement, diffusion, endommagement, fissuration, modélisation, dimensionnement.

ABSTRACT

The aim of this study was to better understand the aging of glass fibres-epoxy composites exposed to humid conditions and loading so as to predict its effects on the lifetimes of composite structures. Water diffusion was first experimentally investigated by gravimetric method to determine water sorption kinetics for different humid conditions. A fickian model of diffusion could describe the results obtained. Specimens, saturated at different levels, were mechanically characterised. Decreases of mechanical properties as a function of water uptake were revealed by tensile tests. Damage by cracking and the coupling with humidity were then studied. Differences between reversible and irreversible changes in properties were revealed and analysed in detail.

A predictive model taking into account effects due to water and/or mechanical loading is proposed, using finite element method. As a first step, in modelling the diffusion process, the non-uniform water distribution across the composite are determined for any conditions (temperature, humidity, aging time). The resulting mechanical properties of the material, as a function of the absorbed water concentration, are determined in each point. Then, diffusion/mechanic coupled calculation allows to determine material global properties from properties at each point. It is then possible to predict continuous evolution of rigidity during aging time, at all stages of water absorption and matrix cracking, for any condition (temperature, humidity, thickness, mechanical loading level).

Keywords : material, composite, aging, diffusion, damage, cracking, modelling, prediction.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE ET PRESENTATION DE L'ETUDE.....7

CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE.....9

I.1 PROCESSUS D'ABSORPTION D'EAU	11
I.1.1 Diffusion Fickienne	12
I.1.2 Influence du taux d'humidité relative.....	15
I.1.3 Influence de la température	16
I.1.4 Diffusion non fickienne	18
I.1.5 Influence de l'orientation des fibres.....	20
I.1.6 Cinétiques de séchage	21
I.2 EFFETS DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	24
I.2.1 Mécanismes d'hydrophilie.....	24
I.2.2 Vieillissement physique - Plastification	26
I.2.3 Vieillissement chimique.....	27
I.2.4 Effets de l'humidité sur les fibres de verre.....	28
I.2.5 Effets du vieillissement sur l'évolution des propriétés thermomécaniques.....	28
I.2.6 Observations microscopiques des défauts créés au cours du vieillissement	35
I.3 PHENOMENE D'ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION TRANSVERSE.....	38
I.3.1 Mécanismes d'endommagement dans les composites	38
I.3.2 La fissuration transverse -ou intralaminare-	39
I.3.3 Couplage vieillissement/endommagement par fissuration	45

CHAPITRE II - MATERIAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE.....47

II.1 PRESENTATION DU MATERIAU DE L'ETUDE.....	48
II.1.1 Définitions	48
II.1.2 Propriétés des composants du composite.....	49
II.1.3 Les différents empilements	52
II.1.4 Types de structures testées et modes d'élaboration.....	52
II.1.5 Caractéristiques du matériau à réception.....	54
II.2 TECHNIQUES D'ANALYSES EXPERIMENTALES	58
II.2.1 Mesures d'absorption d'eau.....	58
II.2.2 Essais mécaniques de traction.....	62
II.2.3 Méthode d'observation de l'endommagement par fissuration.....	65
II.2.4 Analyse des propriétés viscoélastiques dynamiques par essais de DMTA	65

PARTIE 2 - ETUDE EXPERIMENTALE.....67

CHAPITRE III - CINETIQUES D'ABSORPTION DU MATERIAU EN MILIEU HUMIDE.....69

III.1 ABSORPTION D'EAU EN HUMIDITE RELATIVE.....	70
III.1.1 Application du modèle de Fick.....	71
III.1.2 Influence de la température.....	73
III.1.3 Influence de l'humidité relative.....	73
III.2 ABSORPTION D'EAU EN IMMERSION.....	74
III.2.1 Cinétiques d'absorption d'eau.....	74
III.2.2 Effet d'épaisseur.....	78
III.2.3 Modèle de diffusion pour le cas de l'immersion.....	78
III.3 REVERSIBILITE DU PROCESSUS D'ABSORPTION : CINETIQUES DE SECHAGE ET DE REABSORPTION.....	79
III.3.1 Cas du vieillissement en humidité relative.....	79
III.3.2 Cas du vieillissement en immersion.....	80
III.4 CINETIQUES D'ABSORPTION D'EAU DES SEQUENCES STRATIFIES.....	81
III.5 CINETIQUES D'ABSORPTION D'EAU DE MATERIAU PREALABLEMENT FISSURE.....	82
III.6 CINETIQUES DE SECHAGE DE MATERIAU PREALABLEMENT FISSURE.....	84
III.7 CINETIQUES D'ABSORPTION DE MATERIAU SOUS CHARGE (PREALABLEMENT FISSURE).....	85
III.8 MESURES DE GONFLEMENT.....	86
III.9 CONCLUSIONS.....	87

CHAPITRE IV - INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT ET DE LA FISSURATION SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE.....89

IV.1 CARACTERISATION DU MATERIAU NON VIEILLI.....	90
IV.1.1 Propriétés mécaniques.....	90
IV.1.2 Essais de DMTA : Etat de réticulation du matériau avant vieillissement.....	93
IV.2 EVOLUTION DES PROPRIETES THERMO-MECANQUES AVEC LE VIEILLISSEMENT.....	95
IV.2.1 Evolution des propriétés mécaniques.....	95
IV.2.2 Evolution des propriétés mécaniques après vieillissement puis séchage.....	99
IV.2.3 Evolution des parametre de viscosité et plasticite.....	102
IV.2.4 Evolution de Tg au cours du vieillissement.....	102
IV.2.6 évolution de Tg apres vieillissement puis séchage.....	105
IV.2.7 Observations microscopique au MEB au cours du vieillissement.....	105
IV.2.8 Bilan des essais mécaniques sur matériau vieilli.....	106
IV.3 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES AVEC LA FISSURATION (MATERIAU NON VIEILLI).....	108
IV.3.1 Caractéristiques de la fissuration.....	108
IV.3.2 Cinétiques d'endommagement.....	111
IV.3.3 Evolutions de rigidité.....	113
IV.4 COUPLAGE VIEILLISSEMENT / ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION.....	116
IV.4.1 Cinétique d'endommagement d'un matériau préalablement vieilli.....	116
IV.4.2 Cinétique d'absorption d'eau d'un matériau préalablement fissuré.....	117
IV.5 BILAN DES ESSAIS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.....	119

PARTIE 3 - SIMULATIONS NUMERIQUES.....125

CHAPITRE V - PRESENTATION DU MODELE DE COMPORTEMENT127

V.1 MODELISATION DE L'ENDOMMAGEMENT	128
V.1.1 généralités - Revue bibliographique	128
V.1.2 Ecriture du modèle de comportement	132
V.2 PRISE EN COMPTE DE L'HUMIDITE DANS LE MODELE	142
V.2.1 Présentation du problème.....	142
V.2.2. Définition des variables d'état d'un milieu poroélastique	143
V.2.3 Définition d'un milieu poroélastique	144
V.2.4 Construction de la fonction d'état. Lois d'état.....	144
V.2.5 Lois de conservation	146
V.3 ECRITURE D'UN PROBLEME AVEC COUPLAGE DIFFUSION ET ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION.....	149
V.4 PRESENTATION DU CALCUL COUPLE SOUS ZEBULON	152

CHAPITRE VI - SIMULATIONS DE DIFFUSION155

VI.1 DEMARCHE DU CALCUL DE DIFFUSION	156
VI.2 VISUALISATION DES RESULTATS.....	157
VI.3 DIFFERENTS CAS TRAITES	163
VI.3.1 Diffusion suivant plusieurs directions (diffusion 3D)	163
VI.3.2 Diffusion isotherme avec conditions d'humidité non symétriques	165
VI.3.3 Diffusion anisotherme avec conditions d'humidité symétriques	168
V.3.4 Prise en compte d'une couche de gelcoat	170
VI.4. CYCLES ABSORPTION-SECHAGE ET SUCCESSION DE CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT DIFFERENTES.....	173
VI.5. SIMULATION DE CYCLES DE VOL DE TYPE AVION SUPERSONIQUE	174
VI.6 CONCLUSION.....	179

CHAPITRE VII - MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE181

VII.1 PRISE EN COMPTE DE L'HUMIDITE SEULE	183
VII.1.1 Présentation du calcul	184
VII.1.2 Evolution de rigidité en continu au cours du vieillissement	185
VII.2 PRISE EN COMPTE DE L'ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION SEUL	190
VII.2.1 Identification de la cinétique d'endommagement sur la séquence $O_2/90_4/O_2$	190
VII.2.2 Simulation de la cinétique d'endommagement sur d'autres séquences	192
VII.2.3 Simulation des chutes de rigidité	194
VII.2.4 Evolution de rigidité lors de cycles de charge-décharge	197
VII.3 COUPLAGE VIEILLISSEMENT-FISSURATION DANS LA SIMULATION DES PERTES DE PROPRIETES MECANQUES	198
VII.3.1 Cinétiques d'endommagement de matériau vieilli	198
VII.3.2 Evolution de rigidité au cours du vieillissement et de sollicitation mécanique	200
VII.3.3 Comparaison de matériaux sollicités mécaniquement à différentes durées de vieillissement.....	202
VII.3.4 Exemple de couplage direct entre diffusion et endommagement.....	207
VII.4 CONCLUSION DE LA PARTIE SIMULATION	209

CHAPITRE VIII - VALIDATION SUR STRUCTURE DE TYPE TUBE.....211

VIII.1 PRESENTATION DES TUBES	212
VIII.2 ESSAIS DE TRACTION SUR TUBES	214

VIII.3 CALCULS NUMERIQUES SUR TUBES ET ESSAIS DE VALIDATION.....	216
VIII.3.1 Définition de la géométrie et de l'orientation des plis.....	216
VIII.3.2 Calcul de diffusion.....	217
VIII.3.3 Calcul mécanique	220
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	223
ANNEXES.....	228
REFERENCES.....	233
LISTE DES FIGURES.....	241

INTRODUCTION

Contexte industriel et scientifique

Leurs excellentes propriétés spécifiques ont positionné les matériaux composites à matrice organique (CMO) comme des candidats évidents pour le remplacement des matériaux traditionnels dans des domaines aussi divers et exigeants que les transports, l'énergie, le nucléaire et le génie civil. Ils allient de bonnes propriétés mécaniques et une faible densité et peuvent permettre d'améliorer les performances et d'accroître la longévité des structures. La mutation a déjà eu lieu avec succès dans de nombreux cas de figures. Elle est à l'ordre du jour pour des applications de plus en plus exigeantes sur le plan de la fiabilité, mais elle ne pourra s'opérer que si la durabilité des matériaux composites est mieux connue. Cette méconnaissance est en partie liée à la complexité des mécanismes de vieillissement, et d'endommagement d'origine mécanique. Les mécanismes de vieillissement des CMO sont très divers et peuvent varier en fonction du polymère, des conditions de vieillissement, de la pression d'oxygène, mais aussi en fonction des conditions de mise en œuvre, de l'état de référence (cycle de cuisson, vitesse de refroidissement, contraintes internes), de la structure des matériaux (géométrie). Ils n'impliquent pas forcément une dégradation des propriétés mécaniques, bien que dans le cas des matériaux composites pour des applications structurales ce soit ces propriétés qui servent à définir le dimensionnement.

De tels matériaux sont très sensibles à des contraintes environnementales (humidité, température) et mécaniques qui peuvent créer des dégradations irréversibles et rendre une pièce inutilisable. Au sein des CMO, plus ou moins hydrophiles suivant la nature des composants, l'eau peut diffuser au sein de la résine et de l'interface entre les fibres et la matrice. Elle agit comme « plastifiant » et peut modifier les propriétés des différents composants, qui vont évoluer au cours du temps. Les CMO doivent cependant pouvoir satisfaire au cahier des charges et remplir les critères de durabilité imposés par la durée d'exploitation de la structure. Ces critères sont souvent exprimés en terme de performances résiduelles après une certaine durée de service. Il est donc impératif de connaître l'évolution des propriétés du matériau au cours du vieillissement, afin de prévoir la durée de vie ou l'état de résistance au bout d'un temps donné. La durée de vie d'un matériau est définie par le temps pendant lequel ce matériau, ou plus précisément une de ses propriétés, va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies, sans nécessiter de réparations importantes des dommages. La fin de vie est conditionnée par l'atteinte d'une limite inférieure de tenue à une contrainte appliquée.

Objectifs de l'étude

Cette étude s'est effectuée au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris et en collaboration avec le Centre d'Etude Technique de l'Industrie Mécanique (CETIM) de Nantes. L'établissement de critères et de modèles permettant de prévoir le comportement à long terme des CMO est un enjeu important pour un concepteur comme le CETIM et pour les utilisateurs de ce type de matériau. L'optimisation des performances des matériaux sur des durées de plus en plus longues nécessite de disposer de modèles de plus en plus fiables, prenant en compte l'ensemble des sollicitations subies et des dégradations induites avec leur mode de propagation en service. Ce comportement se doit d'être totalement intégré à la certification des structures CMO avant leur utilisation.

L'objectif final de ce projet est de proposer un outil numérique, utilisable dans le contexte du calcul de structures par Eléments Finis, qui permette de prendre en compte, de manière couplée ou non, les sollicitations environnementales et mécaniques dans le dimensionnement de structures en CMO, et qui permette d'évaluer par simulation les propriétés mécaniques résiduelles en continu au cours de ces sollicitations. Cette dernière précision, « en continu », est originale dans ce domaine. En effet, de nombreuses études considèrent simplement l'état sec ou l'état totalement saturé en eau. Le modèle que nous proposons doit permettre de connaître les propriétés pour n'importe quel état d'absorption d'eau entre ces deux états, c'est à dire n'importe quel profil d'eau non uniforme au sein de la structure, également pour n'importe quel état d'endommagement. Un matériau peut avoir subi une dégradation partielle, réversible ou non, après une certaine durée de vieillissement, il n'en est pas pour autant inutilisable et à remplacer. L'important est de pouvoir le prévoir, c'est à dire identifier la nature et quantifier cette dégradation, également prévoir la durée de vie restante. Cela implique de maîtriser les composantes environnementale (température, humidité) et mécanique, à la fois dans leur propagation et leurs conséquences.

Les processus de vieillissement et d'endommagement sont complexes et font appel à des connaissances de disciplines variées. Les phénomènes de diffusion d'eau au sein du matériau, les modifications moléculaires induites par celle-ci font appel à des analyses physico-chimiques. Des analyses mécaniques sont nécessaires pour caractériser les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques et étudier les processus d'endommagement. Enfin l'utilisation d'outils numériques est nécessaire pour modéliser ces différents phénomènes.

Finalement, l'intérêt de cette étude est bien l'approche multiphysique et multiéchelle qui en est faite. Nous cherchons à comprendre le lien entre évolution physico-chimique et évolution des

propriétés mécaniques. Nous proposons d'identifier les évolutions du matériau à différentes échelles, celle des constituants ou celle de la structure, et établir le lien entre celles-ci.

Nous cherchons aussi à identifier et séparer les évolutions réversibles de celles irréversibles. Les sollicitations environnementales et mécaniques peuvent provoquer la dégradation de la structure physique et chimique du matériau et contribuer à la baisse des propriétés mécaniques. L'absorption d'eau peut altérer la qualité des différents composants et de l'interface entre les fibres et la matrice. L'eau peut se trouver piégée dans les porosités, dans les fissures, pré-existantes ou provoquées par des dégradations. De même, une sollicitation mécanique peut provoquer des endommagements irréversibles. L'endommagement par fissuration intralaminare sera le type d'endommagement considéré et étudié dans cette étude et nous cherchons à comprendre l'influence de ces deux phénomènes l'un sur l'autre. L'absorption d'eau est-elle accélérée par la présence de fissures (endommagement mécanique) et inversement, la cinétique d'endommagement par fissuration est-elle modifiée par la présence d'eau ?. Les deux composantes, qui contribuent à la baisse des propriétés, sont donc étudiées séparément puis de manière couplée.

Enfin, une part importante de l'étude est consacrée à la modélisation numérique, à l'aide des Eléments Finis, de ces différents phénomènes et à la mise au point d'un outil de prédiction de vie fiable. Le travail a été effectué à l'aide du logiciel ZeBuLoN, développé au Centre des Matériaux. Dans un premier temps, l'objectif a été d'adapter les modèles existants afin de pouvoir prendre en compte les phénomènes décrits ci-dessus dans le modèle, notamment intégrer la variable humidité dans la loi de comportement. A ce sujet, une démarche de calcul originale, présentée en détail dans la troisième partie, est proposée. La structure composite est considérée comme étant composée de plusieurs tranches fictives dont les propriétés diffèrent en fonction de la distribution d'eau dans le matériau. Le comportement global du matériau est ainsi déterminé connaissant les propriétés en chaque point de la structure.

Cette étude porte sur un matériau particulier, un composite matrice époxy renforcée par des fibres de verre continues, présenté en détail dans le chapitre II, qui peut avoir une sensibilité à l'humidité et à l'endommagement différente de celle d'autres composites. Nous souhaitons tout de même proposer un outil de dimensionnement qui soit assez général. Il ne doit en aucun cas être restrictif aux spécificités du matériau de l'étude. Il doit, le cas échéant, pouvoir considérer l'évolution d'autres propriétés que celles considérées comme sensibles à l'humidité dans cette étude ou traiter des matériaux présentant des caractéristiques de diffusion différentes. On doit être capable de traiter indifféremment des cas où les baisses de propriétés sont réversibles ou au

contraire irréversibles, des cas où les phénomènes de vieillissement et d'endommagement par fissuration sont couplés ou au contraire indépendants.

Enfin, l'outil de dimensionnement doit être relativement simple d'utilisation avec notamment un nombre de paramètres à prendre en compte qui reste raisonnable. Connaissant les paramètres d'entrée, qui peuvent être la géométrie de la structure, la séquence d'empilement des plis, et les conditions d'environnement (température, humidité), le modèle doit être à même de fournir à l'utilisateur les paramètres suivants, après n'importe quelle durée de vieillissement : l'état de diffusion, c'est-à-dire la répartition d'eau au sein du matériau, l'état d'endommagement, si endommagement il y a, et la valeur des propriétés mécaniques résiduelles.

Plusieurs étapes ont été nécessaires durant cette étude, afin de parvenir à la mise au point du modèle ; elles sont présentées successivement dans ce manuscrit.

La première partie permet de faire un point bibliographique sur le sujet (chapitre I) puis de présenter les caractéristiques du matériau de l'étude, les conditions de vieillissement retenues et les différents moyens expérimentaux utilisés (chapitre II).

La deuxième partie aborde les résultats expérimentaux obtenus. La première étape a été de comprendre comment et à quelle vitesse le matériau absorbe de l'eau. Des cinétiques d'absorption d'eau ont donc été déterminées pour différentes conditions de vieillissement (température, humidité) et différentes structures (résine pure, composite UD et stratifié), et des modèles de diffusion ont été appliqués (chapitre III). Des cycles absorption-séchage-réabsorption ont aussi été menés pour évaluer la réversibilité du processus d'absorption. L'étape suivante a été d'évaluer l'influence du vieillissement d'une part, de l'endommagement par fissuration d'autre part, sur les propriétés thermomécaniques du matériau (chapitre IV). Les deux phénomènes ont été étudiés séparément puis simultanément. Pour cela, des essais mécaniques de traction ont été menés pour différentes orientations et séquences d'empilement, sur des matériaux vieillis dans différentes conditions, afin d'identifier les propriétés mécaniques les plus sensibles à l'humidité. Des analyses thermomécaniques en DMA ont été réalisées en parallèle afin de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse, représentative de l'état de la résine, et permettent ainsi de faire le lien entre l'échelle des constituants et celle du composite.

Enfin la troisième partie est consacrée au travail de modélisation. La présentation générale du modèle, avec notamment la manière de considérer la variable humidité et l'endommagement par fissuration dans la loi de comportement, la démarche d'un calcul couplé diffusion-mécanique sont tout d'abord présentées (chapitre V). Les résultats, de calculs de diffusion (chapitre VI) puis de calculs mécaniques (chapitre VII), sont ensuite exposés. Ils sont, pour la plupart, basés sur les

spécificités de notre matériau, constatées expérimentalement. Nous nous attachons cependant, tout au long de cette partie, à exposer des cas de figures différents et montrer les capacités de notre modèle à traiter des matériaux ayant une sensibilité au vieillissement et à la fissuration différente de celle de notre matériau, comme présenté ci-dessus. Enfin, nous avons souhaité validé le modèle développé sur une structure plus complexe, de type tube. Les conditions retenues, les résultats expérimentaux obtenus et leur comparaison avec les prévisions du modèle sont proposés dans le chapitre VIII.

PARTIE 1

BIBLIOGRAPHIE ET PRESENTATION DE L'ETUDE

CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE

I.1 PROCESSUS D'ABSORPTION D'EAU	11
I.1.1 Diffusion Fickienne.....	12
I.1.2 Influence du taux d'humidité relative	15
I.1.3 Influence de la température.....	16
I.1.4 Diffusion non fickienne.....	18
I.1.5 Influence de l'orientation des fibres	20
I.1.6 Cinétiques de séchage.....	21
I.2 EFFETS DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	24
I.2.1 Mécanismes d'hydrophilie	24
I.2.2 Vieillissement physique - Plastification	26
I.2.3 Vieillissement chimique.....	27
I.2.4 Effets de l'humidité sur les fibres de verre	28
I.2.5 Effets du vieillissement sur l'évolution des propriétés thermomécaniques	28
I.2.6 Observations microscopiques des défauts créés au cours du vieillissement.....	35
I.3 PHENOMENE D'ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION TRANSVERSE.....	38
I.3.1 Mécanismes d'endommagement dans les composites	38
I.3.2 La fissuration transverse -ou intralaminaires-.....	39
I.3.3 Couplage vieillissement/endommagement par fissuration	45

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre est destiné à donner la description des phénomènes concernant l'absorption d'eau et le comportement mécanique d'un matériau composite. On s'efforce d'offrir toutes les informations de base nécessaires à la compréhension de deux mécanismes de nature différente, le vieillissement hygrothermique et l'endommagement par fissuration transverse, ou intralaminare. Qu'ils agissent séparément un par un, ou simultanément, chacun des deux mécanismes peut provoquer une baisse des propriétés mécaniques. Il est en outre important de savoir si ces évolutions sont réversibles ou irréversibles, également connaître l'éventuel couplage entre ces deux phénomènes, c'est à dire l'effet de l'endommagement par fissuration sur la prise d'eau et l'effet de la teneur en eau sur la cinétique d'endommagement.

Concernant l'effet de l'eau, les polymères sont soumis à des types de vieillissement différents, reflétés par des évolutions de propriétés spécifiques du matériau. Par définition, le vieillissement d'un polymère se traduit par une altération lente, réversible ou non, des propriétés du matériau, résultant de son instabilité propre ou de l'effet de l'environnement [Verdu, 1990]. De manière générale, l'eau, qui diffuse et s'insère dans le réseau moléculaire, agit comme plastifiant. Une baisse de la température de transition vitreuse, également des propriétés mécaniques (modules de rigidité, propriétés à rupture...), est ainsi couramment constatée en présence d'eau. Les évolutions peuvent être réversibles ou non après séchage, suivant la sévérité des conditions de vieillissement. Si les conditions sont peu sévères (humidité relative et température faible), l'eau, liée au réseau moléculaire par des liaisons de type hydrogène, peut se libérer et quitter le matériau lors du séchage. Pour des conditions plus sévères (immersion, température élevées), il peut y avoir création de défauts au sein de la matrice et/ou de l'interface fibre-matrice, également des pertes de matière (lessivage). Ces endommagements ne sont pas réversibles après séchage. Ces différents mécanismes sont décrits en détail dans la section I.2.

Dans un premier temps, nous allons présenter des généralités concernant l'absorption et la diffusion d'eau au sein d'un matériau, notamment les spécificités des cinétiques d'absorption d'eau en fonction de la nature des composants et des conditions de vieillissement (section I.1). On s'intéresse ensuite aux propriétés mécaniques des composites et à leur évolution, due à la

présence d'eau au sein du matériau tout d'abord (section I.2), due à l'endommagement par fissuration intralaminaire ensuite (section I.3).

I.1 PROCESSUS D'ABSORPTION D'EAU

La première considération importante dans cette étude est la détermination et l'interprétation des cinétiques d'absorption d'eau de notre matériau, dans différentes conditions de vieillissement. Avant analyse des effets de l'action de l'eau sur les propriétés du matériau (section I.2), il apparaît en effet important de savoir comment et à quelle vitesse le matériau absorbe de l'eau. Dans ce travail, les phénomènes de diffusion d'eau au sein de matériaux composites verre-époxy ont été étudiés.

On considère un solide plus ou moins poreux qui entre en contact avec un liquide, de l'eau dans la plupart des cas. A ce contact, le matériau absorbe de l'eau par ses surfaces, puis l'eau se répand dans le volume du solide selon les lois de la diffusion. Ce phénomène est l'absorption, qui est donc caractérisée par une prise de poids du solide au cours du temps. La diffusion se définit ainsi comme un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère. Les mécanismes d'hydrophilie qui permettent la diffusion d'eau au sein du matériau sont décrits plus loin dans le paragraphe I.2.1.

Les cinétiques d'absorption de fluide dans les polymères ont été étudiées depuis environ 150 ans, commençant certainement avec Fick (1855), qui a établi ses équations par analogie entre phénomènes de transfert de chaleur par conduction et transfert de masse. Un grand nombre d'articles et d'ouvrages traitent de problèmes de diffusion de fluide dans un polymère. Leur nombre est estimé à environ un millier. Ce qui est tout d'abord frappant est l'immense variété des matériaux et des conditions de vieillissement (température, humidité relative ou immersion) considérées. Les polymères sont des matériaux complexes qui peuvent avoir des propriétés physico-chimiques très variables. La nature de durcisseur peut par exemple avoir une importance capitale sur la cinétique d'absorption d'eau. Concernant un matériau composite, les fibres peuvent être de nature et d'arrangement très variable. La qualité de l'interface entre fibres et matrice qui en résulte peut être aussi de qualité plus ou moins bonne. Enfin, la complexité est accentuée par l'utilisation de fluides de différentes natures, qui interagissent de manière différente avec le polymère, les fibres et les interfaces fibres-matrice.

Nous ne mentionnerons donc pas ici des études présentant trop de disparités par rapport aux conditions de notre travail. Nous discuterons d'études traitant de matériaux assez proches

(résines époxy, polyester, SMC, fibres de verre ou carbone), vieilliss uniquement en humidité (Humidité Relative ou immersion), à des températures situées entre l'ambiante et 100°C.

Nous présentons donc dans cette section les différentes cinétiques de diffusion d'eau que l'on peut retrouver pour ce type de matériau.

I.1.1 DIFFUSION FICKIENNE

Le modèle le plus simple pour la diffusion d'un solvant (espèce diffusante) dans un solide est donné par la loi de Fick (1855). Le gradient de concentration du solvant induit un flux $\vec{\phi}$ qui lui est proportionnel. C'est donc le moteur de la diffusion. La vitesse de diffusion est caractérisée par le coefficient de diffusion D. On a ainsi la première loi de Fick donnée par l'équation (1.1) suivante :

$$\vec{\phi} = -D \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (1.1)$$

où D : coefficient de diffusion du milieu en mm²/s
C : concentration du solvant au sein du milieu

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible.

La seconde loi de Fick fait intervenir le temps. On considère que l'eau pénètre librement et sans interaction avec les composants. Selon la loi de conservation de la masse, on a l'équation (1.2) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\vec{\phi}) \quad (1.2)$$

En combinant les équations (1.1) et (1.2), on obtient la seconde loi de Fick (équation 1.3).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(-D \overrightarrow{\text{grad}C}) \quad (1.3)$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle (suivant x), et que D est indépendant de la concentration, on a :

$$\vec{\phi} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

La diffusion fickienne est ainsi caractérisée par deux paramètres :

- ⇒ Un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules d'eau, puisque nous nous plaçons dans le cas de phénomènes physiques réversibles.
- ⇒ Un seuil d'absorption d'eau asymptotique M_s atteint pour un temps infini correspondant à l'équilibre et caractérisé par la valeur correspondante du gain de masse généralement exprimé en pourcentage.

Un problème de diffusion est donné par la géométrie du milieu et un ensemble de conditions aux limites. Crank a présenté des solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites variées [Crank, 1983]. La géométrie la plus utile dans la suite de cette étude est celle d'une plaque mince.

Diffusion dans une plaque mince

Si on considère une plaque mince d'épaisseur $2h$, au sein de laquelle diffuse le solvant, initialement à la concentration C_0 , et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 , alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de solvant est donnée par :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{(2n+1)^2}{h^2} \pi^2 \cdot t\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \cdot \pi}{h} x\right) \quad (1.6)$$

où : D : coefficient de diffusion

x : distance à partir du plan central de la plaque, suivant l'épaisseur

t : durée de vieillissement

h : épaisseur de la plaque

La masse totale d'eau M_t dans le matériau à un instant t est obtenue par intégration de la variable C sur l'épaisseur du matériau, et sur une aire A soumise au flux :

$$M_t = \int_0^h A \cdot C(x,t) dx \quad (1.7)$$

Si l'on note M_s la masse d'eau absorbée après un temps infini, l'équation (1.6) s'écrit alors :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{h^2} \pi^2 t\right) \quad (1.8)$$

C'est généralement cette équation qui est la base des modèles de cinétique de diffusion. La considération du paramètre M_t est intéressante puisque ce dernier correspond à la masse d'eau absorbée à un instant donné de vieillissement, et donc à la mesure accessible expérimentalement par pesée. Il permet donc une comparaison directe entre mesure expérimentale et simulation numérique.

Une représentation schématique de la courbe $\frac{M_t}{M_s} = f(\sqrt{t})$ est donnée figure I.1.

C'est une fonction linéaire en début d'absorption et qui s'incurve au moment de la saturation, quand le matériau se met en équilibre avec l'environnement.

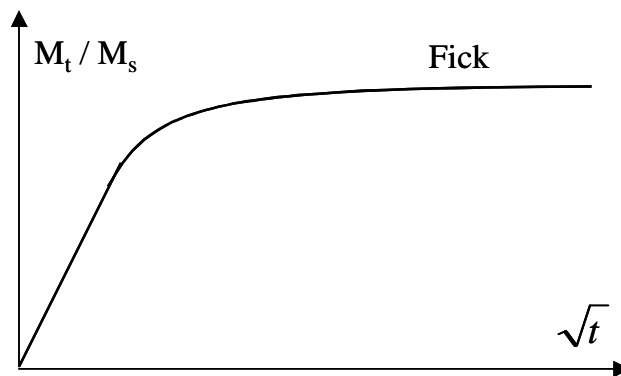


Figure I.1 : Courbe de diffusion de type Fick.

Il est parfois utile, notamment pour la détermination des paramètres de diffusion, de considérer des expressions simplifiées aux temps courts ou aux temps longs :

- Lorsque $M_t/M_s < 0.5$ (temps courts), l'équation (1.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1.9)$$

- Lorsque $M_t/M_s > 0.6$ (temps longs), l'équation (1.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{h^2}\right) \quad (1.10)$$

Il existe aussi des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer, qui proposent une expression simplifiée de l'équation (1.8) [Shen et Springer, 1981].

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \exp\left(-7.3\left(\frac{D.t}{h^2}\right)^{0.75}\right) \quad (1.11)$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille et Bunsell qui cherchent à modéliser les phénomènes de vieillissement de composites époxy-fibres de carbone [Dewimille et Bunsell, 1982].

I.1.2 INFLUENCE DU TAUX D'HUMIDITE RELATIVE

Dans le cas où le matériau présente un niveau de saturation en eau M_s , on trouve en général une dépendance directe de M_s en fonction du degré d'humidité du milieu (HR%). La figure I.2 illustre les variations de M_s en fonction de HR% pour trois matériaux composites différents et trois résines [Loos and Springer, 1979]. Ces courbes sont décrites par la relation :

$$M_s = a.(HR\%)^b \quad (1.12)$$

où a et b sont des constantes.

Pour les matériaux composites, b est proche de 1, et il est compris entre 1.3 et 1.8 pour les résines. De nombreux auteurs retrouvent cette dépendance dans leurs travaux [Bellenger, 1989 ; Bonniau, 1983 ; Dewimille, 1981 ; McKague, 1978 ; Popineau, 2005].

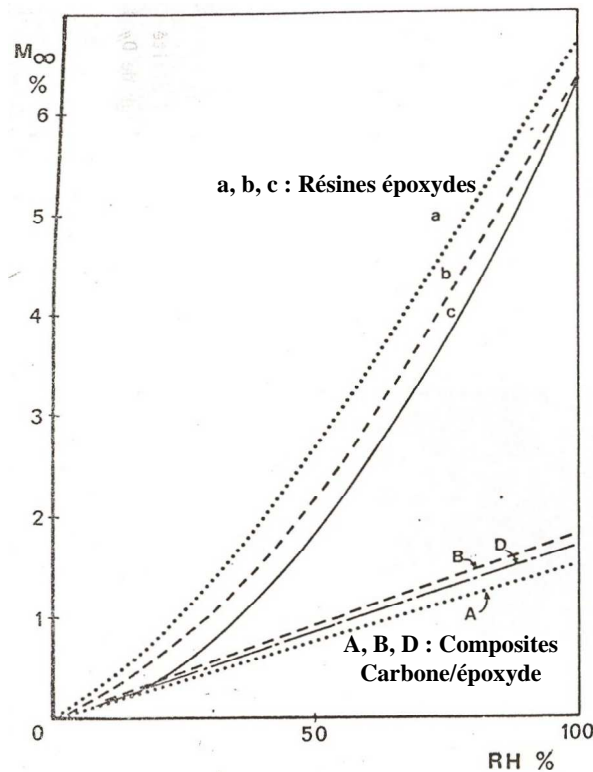


Figure I.2 : Niveau de saturation en eau de divers matériaux composites carbone/époxyde et résines époxydes en fonction du degré d'humidité RH% [Loos and Springer, 1979].

On trouve également que le degré d'humidité n'a pas d'influence sur la valeur du coefficient de diffusion, c'est à dire sur la vitesse de diffusion de l'eau. On considèrera donc que D est indépendant de la concentration d'eau et reste constant pour une température donnée.

I.1.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Tous les auteurs confirment l'influence de la température sur les cinétiques d'absorption. D'une part, la pente initiale des courbes d'absorption augmente avec la température. Ainsi, le coefficient de diffusion d'eau D est extrêmement sensible à la température ; il peut augmenter de deux ordres de grandeur pour une augmentation de température de 100°C [Loos and Springer, 1981, Weitsman, 1977].

Une valeur typique de D à température ambiante est de l'ordre de $10^{-7}\text{mm}^2/\text{s}$ pour une résine époxy. Un exemple de variation de D en fonction de la température est donnée figure I.3, pour le cas d'une résine époxy vieillie en immersion ou en humidité relative à différentes températures.

L'absorption est thermiquement activée et on a une relation d'Arrhenius permettant de décrire la dépendance de D avec T (équation 1.13) :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.13)$$

où E_a : énergie d'activation de la diffusion
 D_0 : constante (indice de perméabilité)
 T : température d'essai
 R : constante des gaz

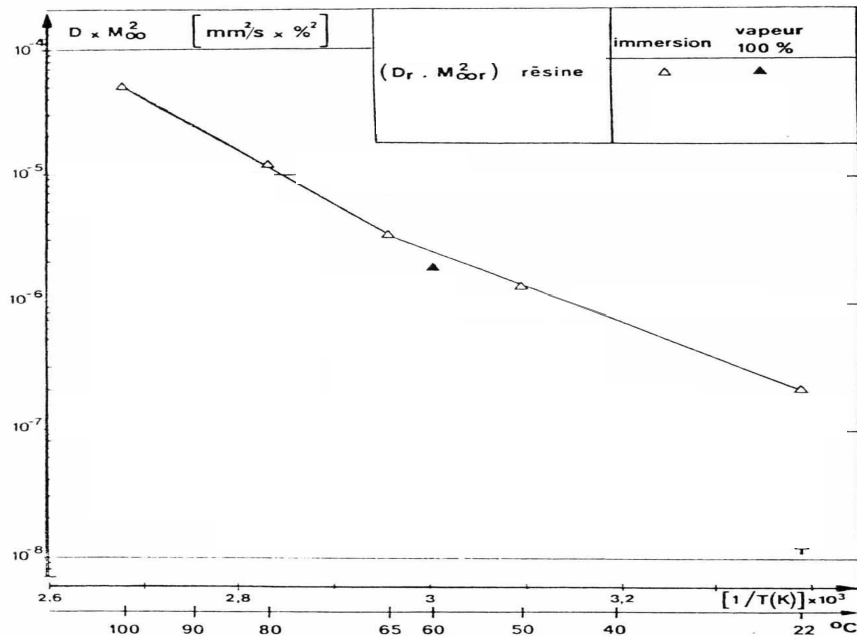


Figure I.3 : Lois d'Arrhenius des coefficients de diffusion de résine époxy vieillie en immersion ou en milieu humide à différentes températures (échantillons d'épaisseur 2mm) [Devimille et Bunsell, 1982].

D'autre part, la dépendance du niveau de saturation M_s avec la température, est beaucoup moins claire. Certains auteurs trouvent un niveau semblable pour différentes températures, alors que d'autres obtiennent un niveau qui augmente avec la température. Par exemple, Shen et Springer [Shen et Springer, 1981] constatent qu'en immersion et en humidité relative, la masse à saturation n'est pas fonction de la température de l'eau ou de l'air humide, ce qui n'est pas conforme aux résultats trouvés par N. Dubois [Dubois, 2003]. On considère donc que M_s dépend essentiellement du degré d'humidité du milieu ambiant et dans une moindre mesure de la température et éventuellement de sollicitations mécaniques appliquées.

D'autre part, une température élevée va favoriser les phénomènes de reprise d'eau brutale et éventuellement de perte de matière, qui sont détaillés dans le paragraphe suivant. Il est cependant difficile de donner une température critique à partir de laquelle sont observés ces phénomènes. Cela dépend en particulier de la nature du matériau testé.

I.1.4 DIFFUSION NON FICKIENNE

Dans de nombreuses circonstances, les cinétiques d'absorption d'eau de polymères ou composites à matrice polymère présentent des écarts par rapport au comportement fickien, évoqué dans les paragraphes précédents. Les courbes schématiques données sur la figure I.4 sont représentatives des différents cas rencontrés dans la littérature.

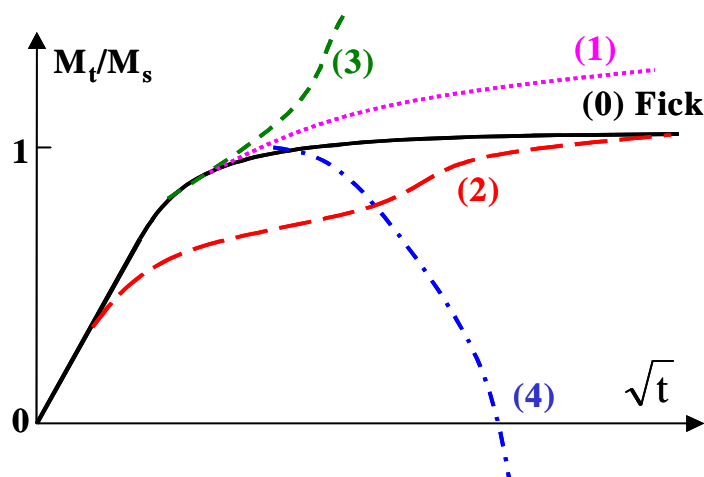


Figure I.4 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne [Weitsman, 1991].

La courbe (0) correspond au comportement fickien. La courbe (1), qui est caractérisée par une augmentation continue de la prise de poids, correspond au cas « pseudo-fickien » couramment rencontré [Weitsman, 1995]. L'équilibre n'est jamais atteint. La courbe (2) représente une cinétique de type Langmuir [Carter et Kibler, 1978 ; Dewas, 1982 ; Dewimille, 1981]. Nous ne détaillons pas ce modèle ici car il n'a pas été utilisé lors de l'étude. Le cas (3) correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, qui est généralement accompagnée de déformations importantes, d'endommagements au sein du matériau [Gupta, 1985 ; Chateauminois, 1993]. Enfin le cas (4) présente une perte de poids du matériau, après une certaine durée de vieillissement [Dewimille, 1981 ; Bonniau, 1984 ; Springer, 1981]. On peut attribuer ce cas de figure à des dégradations physiques ou chimiques, à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes polymères et être évacués dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau. Le détail des mécanismes mis en jeu dans les différents cas est détaillé dans le paragraphe I.2.

En raison de la grande variété de structures moléculaires des polymères, et de la diversité des structures CMO, il est difficile de suggérer des causes spécifiques pour les différents cas évoqués ci-dessus. Cependant, la synthèse des données de la littérature suggère que les cas (0) et (2), où le matériau parvient à une saturation en eau vis à vis du milieu environnant, se produisent

généralement pour des conditions peu sévères : vieillissement en humidité relative ou en immersion à faible température. Les cas (3) et (4) correspondent eux plus fréquemment à des processus d'absorption dans des conditions plus sévères, en immersion, à des températures élevées (généralement au dessus de 70°C) et parfois sous des contraintes externes élevées.

Comparaison résine pure / Résine renforcée (matériau composite) : rôle des interfaces

Les cas critiques (3) et (4) présentés ci-dessus sont également plus fréquents pour les composites que pour les résines pures. Il paraît clair que la présence des fibres accélère la reprise d'eau du matériau. Plusieurs auteurs [Ghorbel, 1990, Dewimille, 1981] font part d'un comportement souvent fickien pour les résines pures alors qu'il apparaît des prises de poids brutales (liées à une fissuration qui entraîne une infiltration d'eau excessive) et/ou des pertes de matière pour le composite avec la même résine et dans les mêmes conditions d'essai. Nous n'avons en tout cas pas noté de perte de matière pour les résines dans les données de la littérature, ce qui n'est pas le cas pour les composites. De plus, il peut apparaître des dégradations pour les résines mais pour des conditions plus sévères que pour le composite. Un exemple est donnée sur la figure I.3 [Dewimille et Bunsell, 1982] où l'on voit que pour les mêmes conditions de vieillissement, à 100°C par exemple, la résine (figure a) ne subit pas de perte de masse contrairement au matériau composite (figures b et c). Ceci traduit bien l'importance des interfaces entre les fibres et la matrice. L'apparition de dégradations de type décohésion fibre-matrice peut permettre des infiltrations d'eau par des chemins privilégiés et éventuellement le lessivage du matériau (perte de matière).

Cela peut représenter la cause principale d'accélération du vieillissement, entraînant le passage d'une cinétique d'absorption d'eau de type (1) au type (3) sur la figure I.4.

Influence du type de durcisseur

Dans le cas d'une résine époxy par exemple, la nature du durcisseur a une influence très grande sur la vitesse de diffusion de l'eau et la nature des dégradations qui peuvent apparaître. Bonniau a par exemple montré qu'une résine époxy associée à un durcisseur anhydride absorbe plus d'eau que la même résine associée à un durcisseur amine [Bonniau, 1983]. De plus, dans le premier cas, des endommagements importants, associés à des pertes de matière, apparaissent, alors qu'ils n'existent pas pour le deuxième cas. Il s'agit de lessivage, phénomène qui sera décrit en détail dans la section I.2.

I.1.5 INFLUENCE DE L'ORIENTATION DES FIBRES

La structure d'un composite résine/fibres continues est hétérogène et anisotrope. Dans une telle structure, la vitesse de diffusion n'est pas la même suivant chaque direction (figure I.5). On observe une diffusivité plus importante dans la direction parallèle aux fibres.

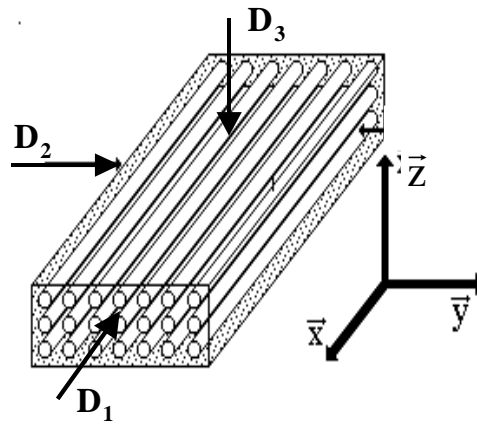


Figure I.5 : Définition des trois axes de diffusion dans un composite unidirectionnel à fibres continues.

On observe cela dans les travaux de B. Dewimille qui montre que la vitesse de pénétration est plus grande dans les disques (pénétration suivant la direction des fibres) que dans les plaques (pénétration perpendiculaire aux fibres) [Dewimille, 1981]. On trouve dans la littérature, pour des tissus UD, des rapports tels que :

$$\frac{D_1}{D_2} = 3 \text{ à } 7$$

avec : D_1 : coefficient de diffusion suivant la direction des fibres

$D_2 = D_3$: coefficient de diffusion normal aux fibres.

Un exemple est donné figure I.6, où est représentée l'évolution du rapport D_2/D_1 en fonction du taux de fibres v_f dans le composite.

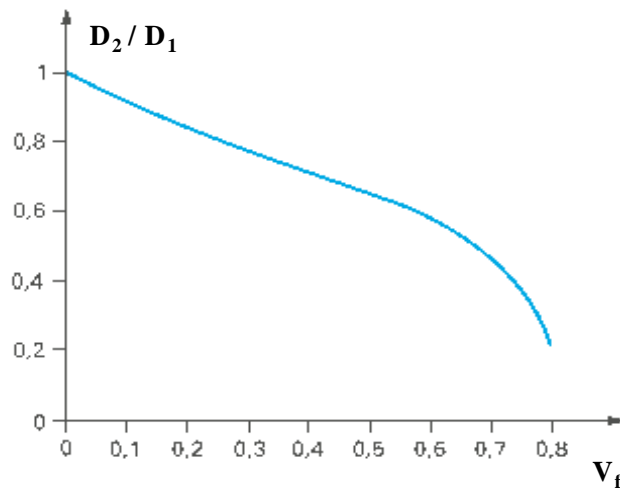


Figure I.6 : Modélisation du rapport D_2/D_1 en fonction du taux de renfort fibreux du composite, [Bao, 2002].

Ceci confirme que le rôle des interfaces fibre-matrice n'est pas négligeable.

De même, B. Dewimille détermine des coefficients de diffusion ayant des valeurs intermédiaires entre D_1 et D_2 , pour des angles entre direction de pénétration de l'eau et direction des fibres intermédiaires (30° et 60°).

I.1.6 CINÉTIQUES DE SÉCHAGE

Afin de savoir si le phénomène d'absorption est réversible, il est parfois utile de suivre la cinétique de séchage de matériau préalablement vieilli, puis la cinétique de réabsorption lors d'un deuxième cycle de vieillissement. Peu d'auteurs mentionnent ce type d'approche dans la littérature. Mentionnons A. M. Bruneaux, S. Popineau ou Weitsman [Bruneaux, 2004 ; Lo et al, 1982 ; Popineau, 2005 ; Weitsman, 2002].

Pour des conditions « non dégradantes », c'est à dire dans le cas d'une cinétique fickienne, il apparaît une cinétique semblable pour les trois étapes. On retrouve quasiment la masse initiale après séchage et la cinétique demeure fickienne pour un 2^o vieillissement, en raison de l'absence de dégradation significative.

Si par contre les conditions sont plus sévères et que la cinétique d'absorption est de type (1) ou (3) (voir figure I.4), la cinétique de séchage peut alors être plus rapide que l'absorption et surtout un deuxième cycle d'absorption plus rapide que le premier.

Ceci peut confirmer les conclusions tirées d'une simple analyse de la cinétique d'absorption, à savoir l'apparition de dégradations du matériau, qui créent des espaces ou circuits plus importants et favorisent le déplacement des molécules d'eau par augmentation du volume libre. Ce phénomène sera détaillé dans les paragraphes suivants. Ces effets non réversibles qui

interviennent pendant la première absorption semblent accélérer les phénomènes de réabsorption ultérieurs. Bruneaux observe, sur un adhésif de type époxy, que la cinétique est plus rapide lors de la réabsorption que lors de la première absorption. Weitsman arrive également aux mêmes conclusions (figures I.7 et I.8). En raison d'endommagements de types décohésions des interfaces fibre-matrice, il apparaît que la cinétique de séchage est plus rapide que l'absorption (figure I.7) et que la réabsorption est plus rapide que la première absorption. (figure I.8).

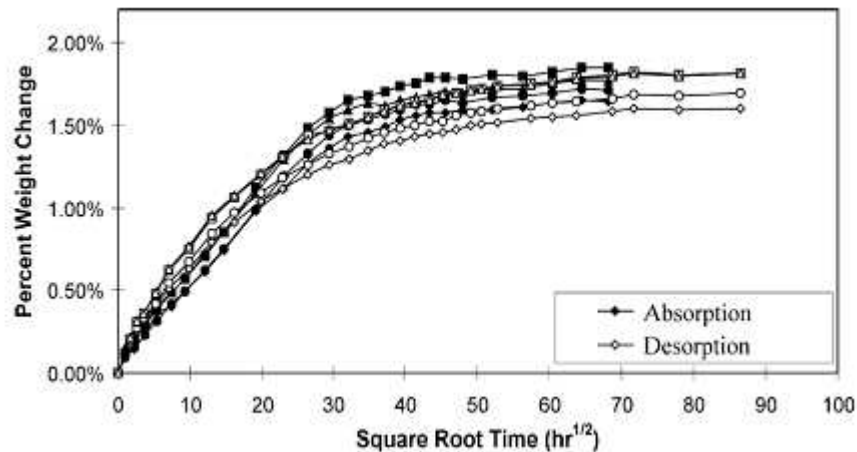


Figure I.7 : Cinétiques d'absorption et de séchage (Matériau UD vieilli en eau de mer à 23°C) [Weitsman, 2002].

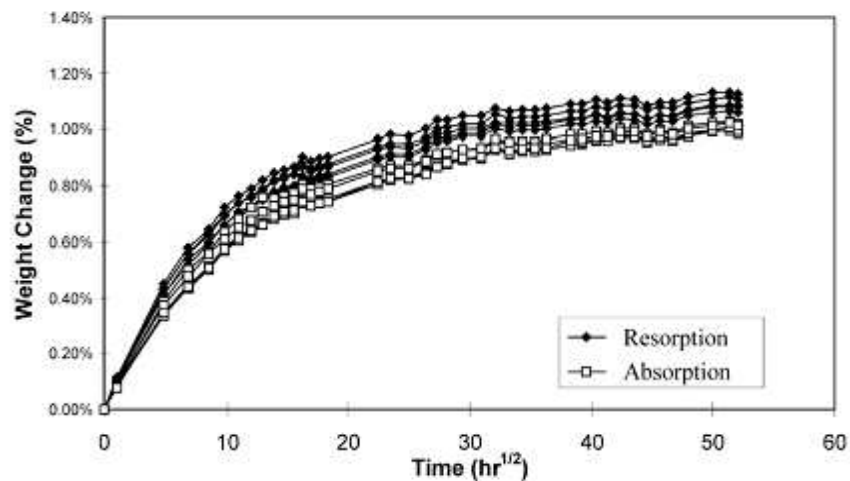


Figure I.8 : Cinétiques d'absorption et de réabsorption (après séchage) (Matériau UD vieilli en eau de mer à 50°C) [Weitsman, 2002].

Plus sévère encore, si un phénomène de lessivage se produit au cours du vieillissement (type 4, voir aussi paragraphe I.2.3 pour plus de détails), la masse après séchage peut être inférieure à la masse initiale en raison des pertes de matière.

Lo et al ont également fait ce type de constatation. Ils ont noté qu'après une perte de masse enregistrée, un matériau reséché puis revieilli dans les mêmes conditions, absorbe des quantités

d'eau plus importantes, et plus rapidement, que lors du premier cycle de vieillissement [Lo et al, 1982] Ce type d'observation suggère la présence d'endommagement irréversible au sein du matériau.

I.2 EFFETS DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE

Tout au long de ce travail, après détermination des cinétiques d'absorption d'eau, nous avons essayé de déterminer et comprendre les effets de l'eau sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau. Nous cherchons d'une part à expliquer les écarts qui peuvent être observés entre les cinétiques d'absorption obtenues pour différentes conditions de vieillissement, également identifier l'évolution de plusieurs paramètres mécaniques au cours du vieillissement. Enfin, il apparaît primordial de déterminer la part réversible ou irréversible des évolutions constatées. Cette section permet ainsi de faire l'état de l'art des données de la littérature sur ce sujet.

Après avoir présenté les mécanismes d'hydrophilie qui gouvernent l'insertion et le déplacement des molécules d'eau au sein du matériau, nous détaillerons les particularités des différents types de vieillissement, physique et chimique. Ensuite, nous présenterons les évolutions de propriétés thermomécaniques, dues au vieillissement, constatées dans la littérature.

I.2.1 MECANISMES D'HYDROPHILIE

La nature plus ou moins polaire d'un polymère (selon les groupes chimiques le constituant) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires comme l'eau [Bistac, 1998]. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère ; on parle d'absorption. En raison de l'absence de toute structure cristalline, l'espace entre les chaînes moléculaires est important comparé à la taille des molécules d'eau. Ces dernières peuvent se déplacer dans les interstices. De plus dans les composites, leur déplacement est facilité par les porosités et les défauts de cohésion qui peuvent apparaître aux interfaces fibre-matrice. L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le matériau peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. Dans la littérature, on trouve en général deux approches du mécanisme d'hydrophilie, qui peuvent être combinées : l'approche « volumique » et l'approche mettant en jeu des interactions entre polymère et molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogène [Verdu, 1990].

I.2.1.a Approche structurale

Suivant la polarité des groupements chimiques constituant le polymère, ce dernier sera plus ou moins susceptible d'absorber de l'eau. On peut classer les groupements suivant leur polarité :

- Les groupements très peu polaires sont les groupements hydrocarbonés comme -CH-, -CH₂-, -CH₃, les cycles aromatiques.

- Les groupements modérément polaires sont $-O-$, $O=C-$, $O=C-O-$, $-C.N$.
- Les groupes polaires susceptibles de créer une liaison hydrogène avec l'eau sont : $O=C-NH-$, $O=C-OH$, $-OH$, $-NH-$. Il peut y avoir une coopération de deux groupements hydrophiles pour fixer une molécule d'eau (Fig. I.9).

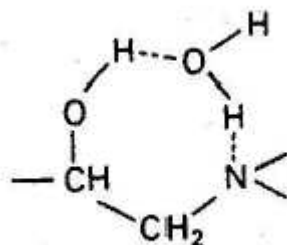


Figure I.9 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires [Bistac, 1998].

Nature de l'eau dans la résine époxy : [Zhou, 1999]

Une étude portant sur des mesures d'absorption et de désorption puis de résonance magnétique (RMN) permet de connaître les caractéristiques de liaison de l'eau avec l'époxy. Il apparaît que les molécules d'eau se lient à la résine à travers des liaisons Hydrogène de deux types qui dépendent de l'énergie d'activation :

- Type I : une molécule d'eau forme une liaison H simple. Elle possède une énergie d'activation faible (10kcal/mol) et pourra se séparer facilement de la résine.

- Type II : une molécule d'eau forme des liaisons H multiples, possède une énergie d'activation plus élevée (15kcal/mol) et aura plus de mal à se séparer.

La figure I.10 suivante illustre ces deux types de liaison. Les liaisons de type I sont les plus nombreuses. Des durées d'immersion plus longues et des températures plus élevées favorisent la formation de liaisons de type II.

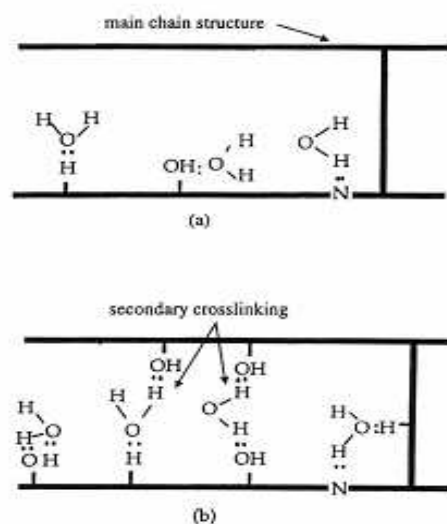


Fig.I.10 : Liaisons possibles de molécules d'eau avec un réseau époxy [Zhou, 1999].

(a) Les molécules d'eau forment une liaison Hydrogène avec la résine.

(b) Elles forment plus d'une liaison hydrogène et ont une énergie d'activation plus élevée

I.2.1.b Approche volumétrique

Le « volume libre » est assimilé à la place laissée entre les molécules et qui n'est pas occupée par les vibrations des atomes les constituants [Morel, 1984]. En simplifiant le concept de volume libre, cette approche évoque la présence possible de molécules d'eau dans les volumes disponibles entre les chaînes macromoléculaires du réseau 3D [Lee, 1998 ; Adamson, 1980].

I.2.2 VIEILLISSEMENT PHYSIQUE - PLASTIFICATION

Les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel en brisant les liaisons secondaires, type van der Waals ou liaisons hydrogène, entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines [Hodd, 1986 ; Peyser, 1981]. Les groupes polaires du polymères vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau, comme déjà présenté sur la figure I.9. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. On parle dans ce cas de *plastification*. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Les propriétés en traction ou cisaillement sont les plus étudiées (module d'Young et de cisaillement) pour l'aspect mécanique, ainsi que l'évolution de la température de transition vitreuse T_g . Dans la majorité des cas, une diminution du module d'Young et du module de cisaillement est constatée ainsi qu'une baisse de T_g , comme nous allons le voir en détail dans les paragraphes suivants. Le phénomène est réversible. La plastification s'accompagne aussi de gonflements, qui dans le cas des composites, peuvent être responsables de

décohésions fibre/matrice. Ce gonflement peut aussi intervenir lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration.

I.2.3 VIEILLISSEMENT CHIMIQUE

Certaines études ont montré que la masse d'un échantillon peut augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère ont amené certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation du polymère : l'hydrolyse [Shanahan, 1997] (figure. I.11). Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Le résultat de ces interactions chimiques à long terme est la dégradation de la résine et de l'interface par hydrolyse. Celle-ci est activée thermiquement et est susceptible d'être catalysée par divers agents chimiques : ions OH^- , H^+ , métaux de transition, d'où l'influence de la composition du milieu réactionnel dans le vieillissement. Le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires se caractérise par une masse de l'échantillon après séchage supérieure à sa masse initiale [Adamson, 1980].

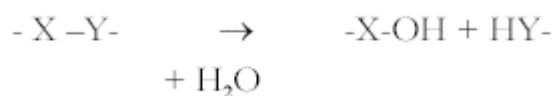


Figure I.11 : Equation générale de l'hydrolyse.

Il peut y avoir aussi des coupures de chaînes entre nœuds de réticulation et ainsi création de fragments de chaînes macromoléculaires se retrouvant libres dans le réseau et pouvant diffuser vers le milieu extérieur. On parle dans ce cas de lessivage. Il se crée alors un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Ce lessivage peut être mis en évidence directement par gravimétrie en absorption de solvant (augmentation puis diminution de la masse globale de l'échantillon) [De Neve, 1995] ou après vieillissement et séchage de l'échantillon, dont la masse finale sera inférieure à sa masse initiale [Mikols, 1982]. Ce cas de figure explique les cinétiques d'absorption d'eau particulières exposées dans le paragraphe I.1.4 (cas n°3 ou 4), qui présentent effectivement cette augmentation brutale de l'absorption d'eau ou au contraire une diminution de la masse globale du matériau à partir d'une certaine durée de vieillissement, synonyme de perte de masse par lessivage.

I.2.4 EFFETS DE L'HUMIDITE SUR LES FIBRES DE VERRE

Les verres sont composés d'oxydes métalliques ou alcalins dispersés dans un réseau de silice. Ces composés constituent des microhétérogénéités, en particulier les oxydes alcalins, qui sont hydrolysables. La corrosion par l'eau peut donc créer des défauts qui constituent autant de zones de faiblesse. D'autre part, la dissolution par l'eau de certains éléments de la fibre, ou de la résine, peut créer un milieu corrosif qui accentue la dégradation du verre [Cognard, 1989].

Cependant, les observations mentionnées ci-dessus concernent la plupart du temps les fibres de verre seules. Les fibres dans un matériau composite sont protégées par un agent de couplage et par la résine. Une attaque chimique du verre est donc rarement mise en évidence lors d'exposition à des environnements humides ou même en immersion. Cependant, certains auteurs tels que O. Ishai [Ishai, 1977] mettent en cause les fibres dans la baisse des propriétés mécaniques en immersion dans de l'eau à 80°C. Les processus de dégradation invoqués sont bien l'hydrolyse des fibres et l'attaque chimique de l'agent de couplage. De même Ashbee [Ashbee, 1969] a observé, dans des composites verre-polyester, des fibres de verre sévèrement attaquées, mais après des immersions de plusieurs centaines d'heures dans l'eau bouillante, ce qui représente un vieillissement très sévère.

Dans le cas de vieillissement en milieu humide, la sensibilité des fibres de verre, au sein d'une résine, se situe à leur interface : les fibres n'absorbent pas d'eau et un gonflement différentiel se produit lorsque la matrice en absorbe. Si l'adhésion entre la fibre et la matrice est insuffisante, une décohésion par rupture des liaisons chimiques dans l'interphase du matériau se produit, augmentant la vitesse de pénétration de l'eau dans le matériau par les vides créés, ce qui accélère le mécanisme de dégradation. L'attaque des fibres sera de toute façon conditionnée par des dégradations de la résine et/ou de l'interface fibre-matrice. La plupart des auteurs considèrent finalement la dégradation des fibres au sein d'une résine comme négligeable. En tout cas, les pertes de propriétés (dus à l'eau) dans le sens des fibres sont négligeables par rapport à celles dans les autres directions, qui sont plus sensibles aux qualités de la résine ou de l'interface.

I.2.5 EFFETS DU VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES PROPRIETES THERMOMECHANIQUES

Après la connaissance des cinétiques d'absorption d'eau et des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors du vieillissement, notre travail s'est également intéressé aux conséquences de la diffusion d'eau dans le matériau. Il est en effet primordial de connaître, au cours du vieillissement, l'évolution de propriétés thermomécaniques, telles que la température de transition vitreuse, les propriétés élastiques, visqueuses, les propriétés à rupture.

I.2.5.a Evolution de T_g

La transition vitreuse est une des caractéristiques les plus importantes des polymères, pendant laquelle le matériau passe progressivement d'un état vitreux (rigide) à un état caoutchoutique. Cette transition du second ordre s'étale sur un domaine de température de 10 à 20°C. La température de transition vitreuse T_g est fortement influencée par la composition, l'état de cuisson de la résine mais aussi par des facteurs extérieurs telle que la présence de liquide dans le réseau moléculaire. Un grand nombre d'études ont mis en évidence une chute de la T_g lors du vieillissement hygrométrique, allant d'une dizaine de degrés jusqu'à 80°C environ [Bonniau, 1983 ; Castaing, 1993 ; Ghorbel, 1990 ; Morel, 1984 ; Popineau, 2005]. Une décroissance de 20°C de T_g par pour-cent d'eau absorbée a été rapportée par plusieurs auteurs dans certains systèmes polyester insaturé [Marais et al., 2000 ; Wright, 1981]. L'intensité et la température des transitions d'ordre supérieur telles que la transition β sont aussi affectées [Jelinski, 1985 ; Nogueira, 2001]. Cette chute de T_g est expliquée par l'effet plastifiant de l'eau dans la matrice, évoqué dans le paragraphe I.2.2, qui augmente la mobilité moléculaire (Figure I.12) et permet donc un changement de conformation des chaînes macromoléculaires à des températures inférieures à celles du matériau sec. Les réactions par coupure de chaîne (hydrolyse), présentées également précédemment, impliquent aussi une baisse de T_g .

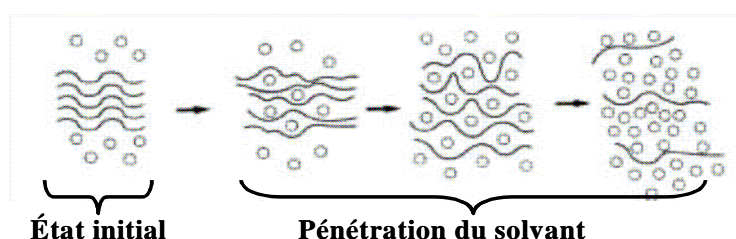


Figure I.12 : Plastification par un solvant [Colombini, 2002].

Un exemple de baisse de T_g au cours du temps de vieillissement est donné figure I.13, pour une résine époxy pure et renforcée par des fibres de verres, pour un cas d'immersion à 60°C. On peut aussi noter que la présence des fibres amplifie les phénomènes de plastification. La baisse de T_g est en effet plus importante dans le cas du composite (baisse d'environ 30°C entre l'état sec et l'état saturé en eau) que dans le cas de la résine seule (baisse d'environ 8°C).

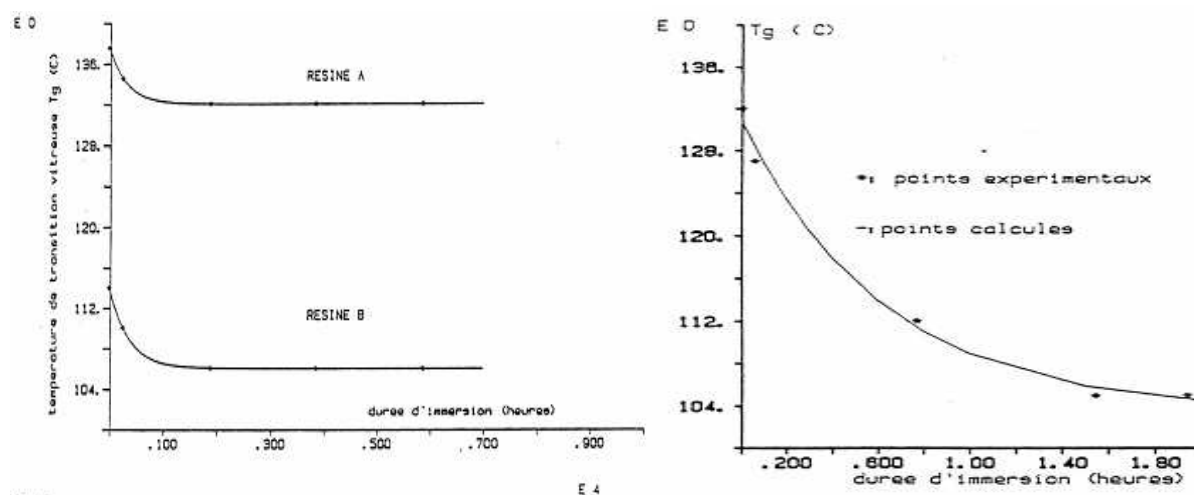


Figure I.13 : Evolution de la Tg de deux types de résine Epoxy A et B (figure de gauche) et de composite utilisant la résine A (figure de droite) en fonction de la durée d'immersion à 60°C [Ghorbel, 1990].

Réticulation secondaire ou post-réticulation

Dans certains cas, il apparaît en fin de cuisson un certain nombre de pontages qui n'ont pu s'effectuer à cause d'un manque de mobilité. Il peut alors se produire, au cours du vieillissement, un phénomène de post-réticulation qui correspond à la formation de ces pontages après mise en œuvre du matériau. Cela permet au système de finir de réticuler. Le mouvement des petites molécules est alors plus facile et les dernières molécules de prépolymère non réagies vont pouvoir se combiner. La Tg augmente alors [Chateauminois, 1995 ; Ghorbel, 1990 ; Levêque, 2002]. D'autres auteurs ont observé une légère augmentation de Tg, après une baisse importante dans les premiers temps de vieillissement, lorsque la résine est arrivée à saturation en eau. I. Ghorbel observe ainsi ces deux phénomènes concurrentiels liés à la variation de la densité de réticulation et se caractérisant par l'évolution de Tg au cours du vieillissement (résine époxy-fibres de verre). La figure I.14 illustre ainsi l'évolution de Tg en fonction du temps de vieillissement (immersion à 60°C). Un phénomène de post-cuisson fait donc suite à une baisse de Tg due à l'absorption d'eau. Elle suppose qu'ils interviennent l'un après l'autre.

Pour d'autres auteurs, l'ordre des phénomènes est inversé. Il y a d'abord augmentation de Tg due à un phénomène de post-cuisson. Puis la baisse de Tg ne devient significative que lorsque le réseau moléculaire est totalement réticulé.

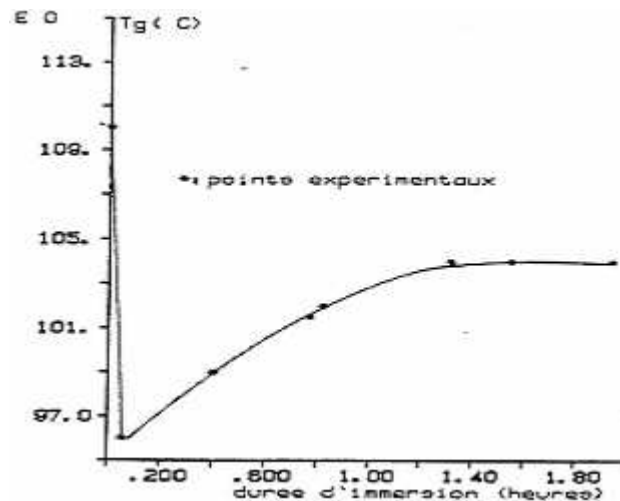


Figure I.14 : Evolution de la Tg de composite verre-époxy en fonction de la durée d'immersion à 60°C [Ghorbel, 1990].

Ces différentes constatations montrent l'importance de bien connaître l'état de réticulation du matériau initial (i.e. avant tout vieillissement), ce qui implique de connaître les conditions de cuissons appliquées au matériau lors de sa mise en œuvre.

I.2.5.b Evolution des propriétés mécaniques

Les différents effets de l'eau sur le matériau, explicités dans la partie I.2.4, ont également des conséquences sur les propriétés mécaniques. L'influence de l'humidité sur le comportement mécanique des composites est assez complexe. Pratiquement chaque propriété du matériau est susceptible d'être affectée par un vieillissement humide.

Evolution des propriétés en traction

Il apparaît communément une baisse de rigidité et de contrainte à rupture de polymères tels que l'époxy, une baisse de rigidité dans le sens transversal et en cisaillement de composites unidirectionnels [Bonniau, 1983 ; Castaing, 1995 ; Dewimille et al., 1980 ; Ghorbel, 1990 ; Shen and Springer, 1981 ; Weitsman, 1995]. Dans certains cas, les modules de rigidités et la contrainte à rupture diminuent [Bonniau, 1983 ; Castaing, 1995 ; Roger, 1980], dans d'autres cas, les rigidités restent constantes et la contrainte à rupture diminue [Dewimille, 1981], ou encore la variation de ces paramètres peut être dépendante de la température [Shen et Springer, 1981]. La diminution du module de cisaillement est observée presque systématiquement.

Typiquement, on peut observer des dégradations de l'ordre de 25 à 80% pour les rigidités d'époxy, et des baisses de 50 à 80% pour la rigidité transversale de composites à matrice

polymère. P. Castaing par exemple, identifie, pour des essais de traction sur composite polyester-fibre de verre unidirectionnel, vieilli en immersion à 60°C, des baisses de modules transversal E_2 et de cisaillement G pouvant atteindre 20 à 30% par rapport au matériau non vieilli (Figure I.15). Egalement une baisse de module longitudinal E_1 , mais moins importante, autour de 5%. Des baisses de résistances à rupture sont aussi mises en évidence pour différentes conditions d'essai (essais de flexion, essais de cisaillement). Elles sont de l'ordre de 20 à 40% suivant les types de résines et les durées d'immersion.

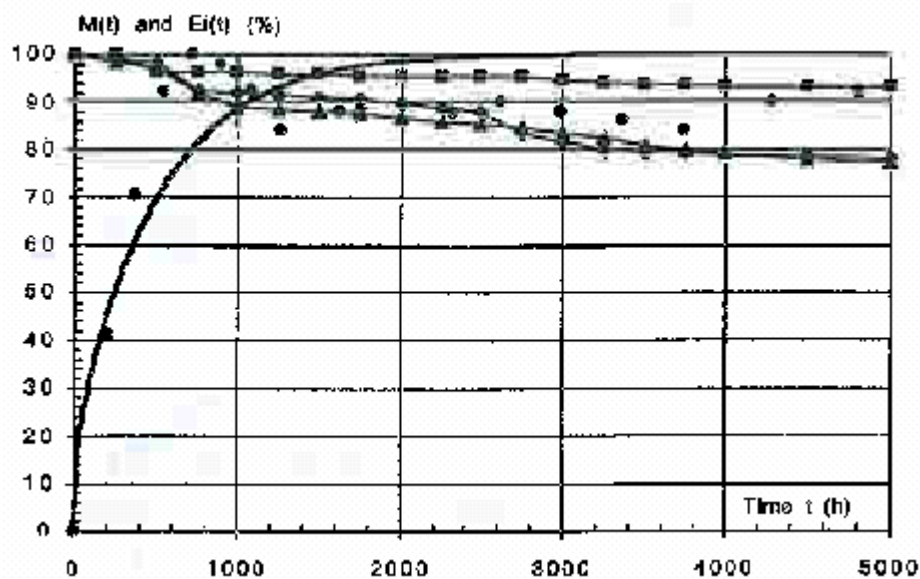


Figure I.15 : Evolution relative des propriétés mécaniques d'un verre-polyester ISO au cours du vieillissement (immersion à 60°C pendant 5000h) (E_1 : ■ ; E_2 : ▲ ; G_{12} : ◆) ; corrélation avec la courbe d'absorption d'eau (●). [Castaing, 1995].

I. Ghorbel constate elle aussi des chutes des modules transversal et de cisaillement de l'ordre de 20 à 30% pour le même type de matériau, unidirectionnel et aussi stratifié $\pm 55^\circ$. Elle montre également que ce sont les résistances à rupture qui sont les plus affectées par le vieillissement. Par rapport au matériau sec, elles sont quasiment divisées par deux à l'état de saturation en eau.

P. Bonniau [Bonniau, 1983] a aussi effectué des essais de traction simple sur un composite verre-époxy, sous forme de tissus, vieilli à des taux d'humidité différents. Les résultats principaux qu'il obtient sont représentés sur la figure I.16, où est représentée l'évolution de la contrainte à rupture en fonction d'un paramètre p , proportionnel au temps de vieillissement, pour différentes conditions de vieillissement. Il fait l'hypothèse d'une concentration limite, correspondant à des humidités relatives de 60-70%HR, au dessous de laquelle aucun endommagement important du matériau n'apparaît, et quelle que soit la température. Il admet ainsi que pour des concentrations supérieures, le gonflement de la résine devient important et peut provoquer des décohésions. En

milieu liquide, la concentration limite étant toujours dépassée, l'endommagement évolue de manière thermoactivée en fonction du temps. Il souligne également qu'on ne peut relier directement la quantité d'eau absorbée et l'importance de l'endommagement, car les courbes ne sont pas confondues pour différentes conditions.

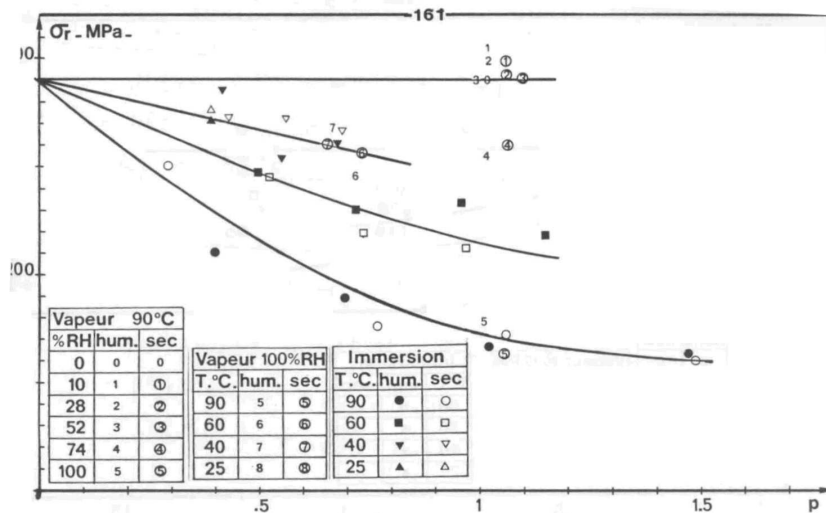


Figure I.16 : Variation de la résistance à rupture en traction au cours du vieillissement, pour un composite tissu de verre-résine époxy [Bonniau, 1983].

Comme explicité dans la partie I.2.4, ce sont préférentiellement la matrice et les interfaces fibre-matrice qui sont attaquées par l'eau, alors que les fibres semblent garder la majorité de leur intégrité. Les baisses de module transversal sont donc attribuées au phénomène de plastification de la matrice par les molécules d'eau, décrit précédemment. C'est en effet la matrice qui est sollicitée et donc caractérisée dans un essai de traction transversale. De même, le module de cisaillement G , qui baisse de manière importante, caractérise la dégradation des liaisons à l'interface fibre-matrice.

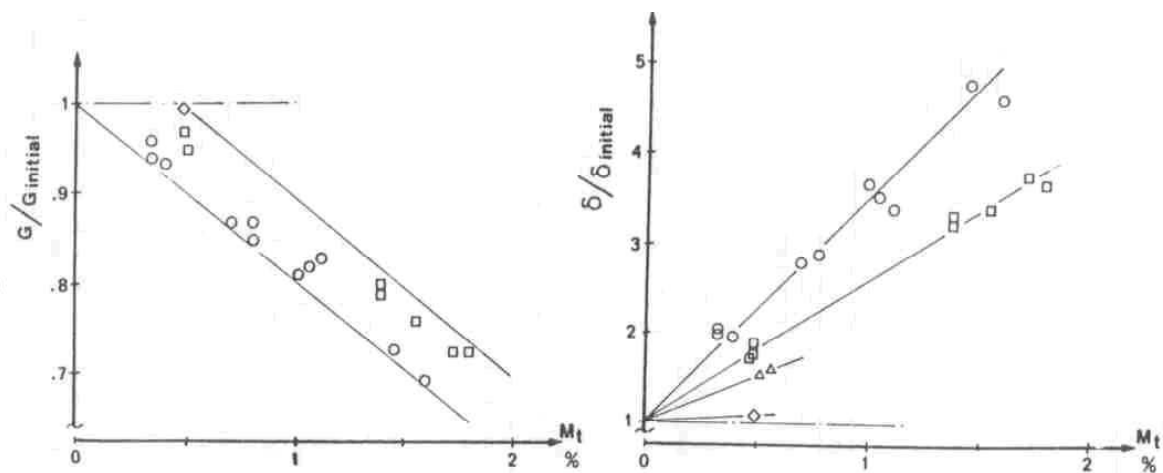
Evolution des propriétés en torsion et en flexion

B. Dewimille [Dewimille, 1982] a étudié l'évolution des propriétés en flexion et en torsion en fonction de la température et de la quantité d'eau absorbée, pour un matériau composite unidirectionnel verre-résine époxy.

Il apparaît que pour la résistance en flexion, la chute est à peu près proportionnelle à la quantité d'eau absorbée M_t (en %) (résultats pour 80 et 100°C) et peut aller jusqu'à 25% pour des quantités comprises entre 1.6 et 1.8%.

Il remarque de plus que jusqu'à 0.5% d'eau, la baisse est faible. Il explique en effet qu'il faut atteindre une concentration suffisante au cœur de l'échantillon, là où se produisent les ruptures par cisaillement.

Pour la torsion (figure I.17), les conclusions sont semblables. Il s'avère que pour le module G , la baisse est faible pour des immersions en dessous de 65°C mais il y a des reprises d'eau faibles pour ces températures. Pour des températures plus élevées, il y a des baisses de modules importantes qui peuvent atteindre 25% pour des quantités absorbées supérieures à 1.5%. Il n'y a en fait pas d'effet de la température mais seulement de M_t sur la baisse de G .



Figures I.15 : Influence de la température d'immersion et de la quantité d'eau absorbée sur le module G (figure de gauche) et l'amortissement δ (figure de droite) en torsion, pour un composite verre/époxy [Dewimille, 1982].

Il apparaît enfin que le coefficient d'amortissement δ en torsion est beaucoup plus sensible à la présence de l'eau que le module et que son évolution en fonction de M_t est très nettement dépendante de la température. Après séchage des éprouvettes, l'amortissement et le module de torsion retrouvent leurs valeurs d'origine malgré des dégradations irréversibles ; c'est donc essentiellement la présence d'eau dans la matrice et le long des interfaces qui provoque les modifications du comportement en torsion.

Evolution des propriétés en fatigue

L'influence du vieillissement sur le comportement en fatigue de matériaux composites a aussi fait l'objet de plusieurs études. Dans des circonstances variées, il s'avère que la présence d'eau diminue la durée de vie en fatigue de composites renforcés par fibres de verre [Aveston, 1980 ; Dewimille, 1980 ;] ou fibres de carbone [Morton, 1988]. L'importance des effets observés dépend ici aussi du type de matériau testé. Nous n'avons pas approfondi la recherche d'informations dans ce domaine car il ne fait pas l'objet de cette étude.

I.2.5.c Réversibilité / irréversibilité des évolutions de propriétés après séchage

Comme déjà évoqué dans le paragraphe I.2.2, le phénomène de plastification, qui explique les augmentations de masse pour les cinétiques d'absorption des cas (0), (1) ou (2) de la figure I.4, est réversible. L'aspect réversible des dégradations serait dû à la plastification du polymère par l'eau. Lorsque celle-ci est éliminée par séchage, la mobilité moléculaire diminue, la cohésion interne augmente et les propriétés mécaniques sont en grande partie recouvrées.

Au contraire, les réactions chimiques évoquées dans le paragraphe I.2.3 sont irréversibles. Les défauts créés, les liaisons rompues conduisant à l'accélération du vieillissement ne peuvent pas être réparés.

Concernant les propriétés mécanique, dans la littérature, la chute de la T_g est souvent donnée comme totalement réversible [Maggana, 1997 ; Jones, 1987 ; Popineau, 2005]. Cette hypothèse est contredite par certaines études qui montrent clairement que la chute de T_g n'est que partiellement réversible, et qu'il y a donc une dégradation du réseau réticulé [Bao, 2001 ; Ivanova, 2001]. La chute du module d'Young E d'une résine époxy présente soit un recouvrement total pour certains systèmes, soit un recouvrement très partiel de sa valeur initiale.

Après séchage, un matériau composite retrouve également, selon les cas, une partie seulement ou la totalité de ses propriétés initiales [Dewimille, 1981 ; Springer et al., 1981 ; Drzal et al., 1985]. Le taux de récupération dépend du type et de l'importance des endommagements irréversibles provoqués par le vieillissement. L'aspect irréversible des baisses de propriétés mécaniques est relié à la dégradation chimique (hydrolyse) de la résine ou à des endommagements au niveau des interfaces fibres-matrice par exemple.

I.2.6 OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES DEFAUTS CREES AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Afin de mieux identifier les modes de dégradations du matériau en présence d'humidité, il est intéressant de réaliser des observations microscopiques. Plusieurs auteurs ont ainsi observé au

microscope électronique à balayage (MEB) des faciès de rupture d'échantillons vieillis en milieu humide et les ont comparé à ceux d'échantillons non vieillis [Dewimille, 1982 ; Dubois, 2003 ; Ellyin, 2004 ; Guetta, 1987 ; Weitsman, 1992]. Un exemple est donné sur la figure I.18 pour un composite verre-époxy vieilli 17 semaines en immersion à 50 ou 80°C.

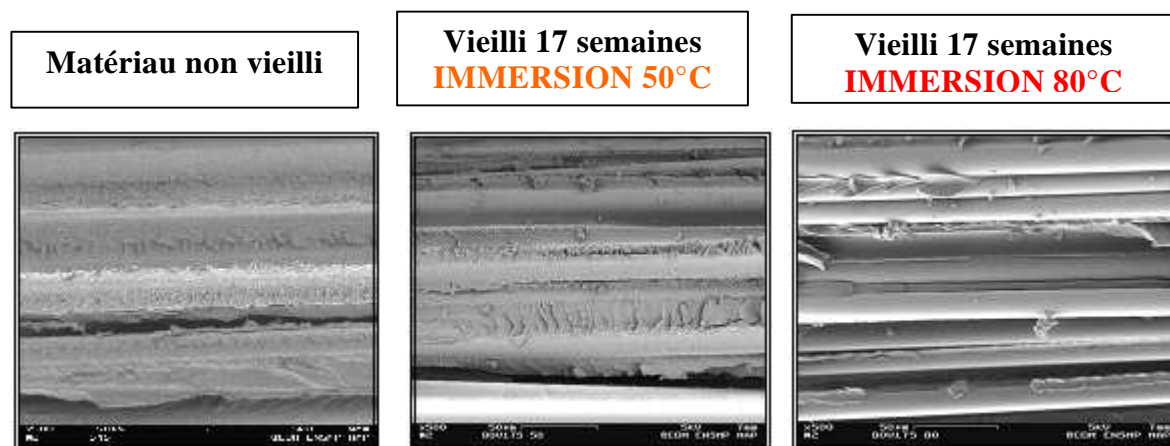


Figure I.18 : Observations de faciès de rupture d'éprouvettes de traction au MEB, pour différentes conditions de vieillissement [Dubois, 2003].

On constate d'après ces photos MEB que le matériau est effectivement fortement dégradé par la présence de l'eau. Sur le matériau non vieilli, on a une très bonne adhésion entre les fibres et la matrice, les fibres étant enrobées par une couche de résine. Après immersion à 40°C mais surtout à 80°C, une décohésion entre ces deux composants est observée. Il apparaît des fibres et des empreintes lisses, sans résine autour, ce qui suggère une dégradation de l'interface, qui peut créer ainsi des zones libres pour l'eau. Cela prouve bien que l'eau agit de manière agressive et peut pénétrer plus facilement et de façon plus abondante par les espaces créés à l'interface fibre/matrice. Les fissures se produisent en bordure des zones riches en résine, entre les faisceaux de fibres. Sous l'effet de l'eau, il y a en effet gonflement important de la résine qui soumet les interfaces à de fortes sollicitations en cisaillement.

Il est difficile de donner des paramètres limites d'apparition des décohésions. Cela va dépendre du matériau considéré. Par exemple, N. Dubois observe des décohésions en immersion à 80°C dès 6 semaines de vieillissement et pour des durées un peu plus longues à 50°C. Ce phénomène n'est pas observé pour des conditions moins sévères de température et d'humidité (humidité relative par exemple).

B. Dewimille observe très peu d'endommagement en dessous de 65°C [Dewimille, 1981]. Y.J. Weitsman [Weitsman, 1992] observe que les décohésions fibre/matrice apparaissent

essentiellement à l'intérieur du composite alors que Dewimille les trouvent surtout proches de la surface, là où la concentration en eau est importante.

Un autre mode de dégradation couramment observé est la fissuration de la matrice. Il est constaté qu'un vieillissement thermique peut se produire et que des fissures apparaissent dans des zones riches en résine, en raison des dilatations thermiques différentes entre fibre et matrice. Des auteurs considèrent des conditions sévères, en température uniquement, pour des applications aéronautiques par exemple (températures de l'ordre de 100 à 200°C) [Levêque et al., 2002]. Il apparaît bien dans ce cas de figure des phénomènes de fissuration de la matrice, accompagnés d'oxydation. Une couche oxydée, dont la taille augmente au cours du temps, se forme à partir de la surface des éprouvettes vieilles à haute température. Nous ne rentrerons pas en détail dans l'étude de ces phénomènes de vieillissement thermique car ils ne concernent pas directement le cadre de notre étude.

I.3 PHENOMENE D'ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION TRANSVERSE

Dans le cadre de cette étude, nous avons souhaité étudier et prendre en compte les phénomènes d'endommagement dus aux sollicitations mécaniques et appréhender leur influence, couplée ou non avec celle du vieillissement en humidité, sur les propriétés mécaniques du matériau composite. Dans ce chapitre, on se propose donc de décrire le mode d'endommagement étudié dans cette étude, la fissuration intralaminare, du point de vue caractéristiques et principaux résultats expérimentaux généralement observés dans la littérature. La modélisation et la prise en compte de ce phénomène dans notre code de calcul sera abordée dans une autre partie (partie 3).

I.3.1 MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT DANS LES COMPOSITES

Du fait même de leur aspect hétérogène et anisotrope, également de leur processus de fabrication, les matériaux composites à matrice organique sont sujet à des endommagements différents, dans leur nature et leur mode de développement, de ceux des matériaux classiques. De manière générale, l'endommagement est défini comme un ensemble de changements microstructuraux au sein du matériau qui occasionnent une détérioration irréversible plus ou moins importante. Par exemple, quand une structure stratifiée est sollicitée, la dégradation de ses propriétés est effective bien avant sa rupture finale. Notons également que l'endommagement présente un caractère unilatéral, les microfissures pouvant se refermer sous l'action du chargement.

Il existe généralement plusieurs types d'endommagement au sein d'une structure stratifiée de plis unidirectionnels ou tissés qui se révèlent à différentes échelles d'observation (figure I.19). Les plus significatifs sont les suivants :

- ❑ A l'échelle microscopique apparaissent les ruptures d'adhérence entre les fibres et la matrice : c'est le phénomène de décohésion fibre/matrice ; Ces dégradations, qui peuvent se produire sous l'effet de l'eau, ont déjà été présentées dans la section I.2.
- ❑ A l'échelle mésoscopique, ou échelle du pli, on observe l'apparition de nombreuses fissures intra-laminaires mais également la rupture de fibres qui intervient au stade ultime de la ruine du matériau ;
- ❑ A l'échelle macroscopique, on observe le phénomène de décollement interpli : c'est le délaminage qui s'amorce généralement aux bords libres de la structure. Ce type d'endommagement n'est pas étudié ici ; il fait l'objet d'une autre étude [Duplessis Kergomard, 2005].

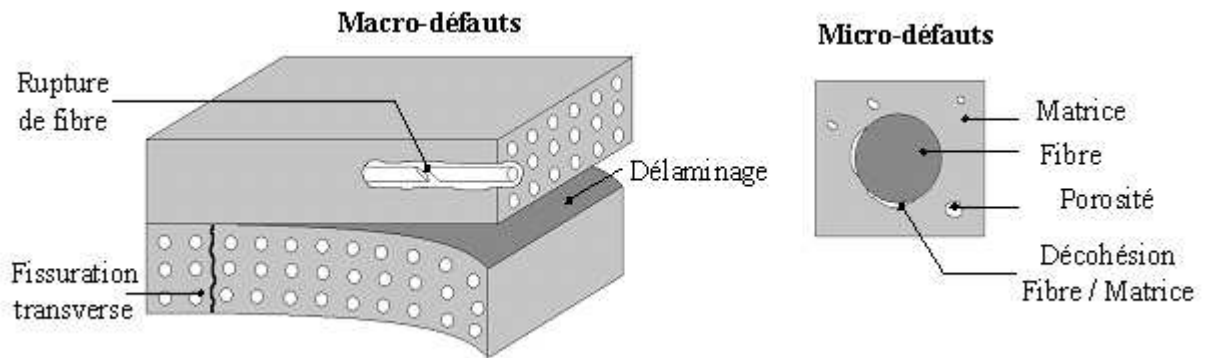


Figure I.19 : Les différents types d'endommagement et échelles d'observation. Illustration sur un matériau stratifié [Duplessis Kergomard, 2005].

En fonction de l'arrangement géométrique de ses constituants, le matériau composite va présenter un comportement plus ou moins anisotrope. De plus, l'orientation et la proportion des renforts peut favoriser l'apparition de certains endommagements par rapport à d'autres, peut empêcher ou non le caractère élasto-viscoplastique de la matrice de se développer. Pour les matrices renforcées de fibres de verre continues, les différents phénomènes d'endommagement peuvent être observés [Allix, 1990 ; Aussedat-Yahia, 1997 ; Thionnet, 1993]. Les premières dégradations rencontrées sont les micro-défauts, qui peuvent être présents dans le matériau initial (non vieilli, non sollicité), dus à des imperfections lors de la mise en œuvre. Ils peuvent aussi être initiés lors du vieillissement, comme vu dans les paragraphes précédents. Enfin, sous l'action de sollicitations, ils peuvent se propager, coalescer et donner naissance aux macro-défauts.

Plus de détails sur la fissuration transverse, qui a fait l'objet d'une partie de ce travail, sont proposés ci-dessous.

I.3.2 LA FISSURATION TRANSVERSE -OU INTRALAMINAIRE-

Ce mode d'endommagement se rencontre principalement dans les stratifiés où existent des orientations « faibles » (30° , 80°) encadrées par des raidisseurs (0° , 10°). En cas de sollicitation mécanique, par exemple de traction longitudinale suivant la direction des raidisseurs, il peut apparaître un réseau de fissures au sein des orientations faibles. En effet, contrairement au cas d'un matériau unidirectionnel, où la rupture se produit dès l'apparition de la première fissure, la présence de raidisseur, dans le cas d'un stratifié, permet de reprendre les efforts et ainsi éviter ce mode de rupture prématuré. Ainsi, au sein d'une stratification, le pli fissuré continue à participer au passage des charges et à se fissurer. On parle ainsi de fissures transversales puisqu'elles apparaissent dans les plis d'orientation transversale par rapport à la direction de sollicitation, ou

de fissures intralaminaires car elles sont uniquement localisées au niveau de la couche d'un empilement.

Moyens d'analyse de la fissuration

Le suivi de l'endommagement peut se faire par divers moyens. Sans entrer dans les détails, nous pouvons citer :

- Les rayons X : cette méthode consiste à tremper les éprouvettes dans un opacifiant qui s'infiltre dans les fissures, puis les observer [Renard et al., 1990]. Un exemple est donné sur la figure I.21.
- L'émission acoustique permet d'obtenir une évaluation globale de l'endommagement. Elle consiste à enregistrer les bruits émis par l'éprouvette au cours de l'essai. Son intérêt est un suivi in-situ sans obligation de stopper l'essai.
- L'analyse optique in-situ est le moyen le plus efficace pour suivre l'endommagement sans interrompre l'essai. Elle s'effectue par l'intermédiaire d'une caméra munie d'un microscope optique à faible grossissement. Bien que ne donnant des renseignements qu'au bord des échantillons, cette méthode est employée dans l'étude, et sera détaillée dans le chapitre II.
- L'observation par microscopie optique nécessite le démontage complet de l'éprouvette. Elle peut permettre d'affiner et de confirmer les observations effectuées par suivi optique in-situ (exemple sur la figure I.20).



Figure I.20 : Observation d'une fissure transversale sur la tranche d'une éprouvette de tissu [Bonnet, 2005].

Caractéristiques de la fissuration transverse :

Différentes caractéristiques propres à ce type de dégradation sont communément relevées, comme on peut le voir sur les figures I.21, I.22 et I.23 :

- ❑ Directionnalité des fissures qui sont parallèles entre elles et aux fibres du pli concerné;
- ❑ Répartition homogène de l'espacement interfissure ;
- ❑ Les fissures sont traversantes dans le sens de l'épaisseur du pli [Macquaire, 1993] ; On observe en effet des longueurs de fissures assez homogènes ;
- ❑ La propagation des fissures est quasi-instantanée, et on peut considérer que l'amorçage et la propagation sont quasi-simultanés.
- ❑ L'endommagement est progressif au cours du chargement imposé (figure I.23). Plus de détails à ce sujet sont donnés dans le paragraphe suivant.
- ❑ L'épaisseur du pli fissuré peut avoir une influence directe sur la densité de fissure (figure I.22). Cela est également discuté dans les paragraphes suivants.
- ❑ L'apparition de fissures se traduit par une baisse de rigidité du pli fissuré et par conséquent une baisse de rigidité du matériau global.

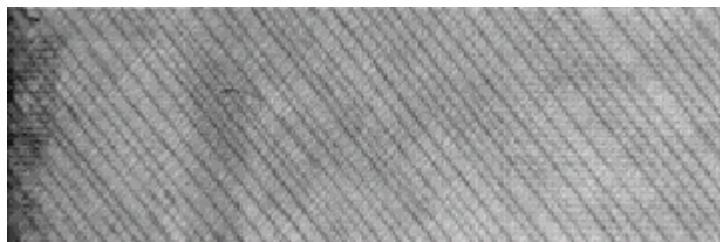


Figure I.21 : Composite Carbone/Epoxy(0₂, +55₂, -55₂)s ; Photographie au rayon X [Renard et al., 1990].

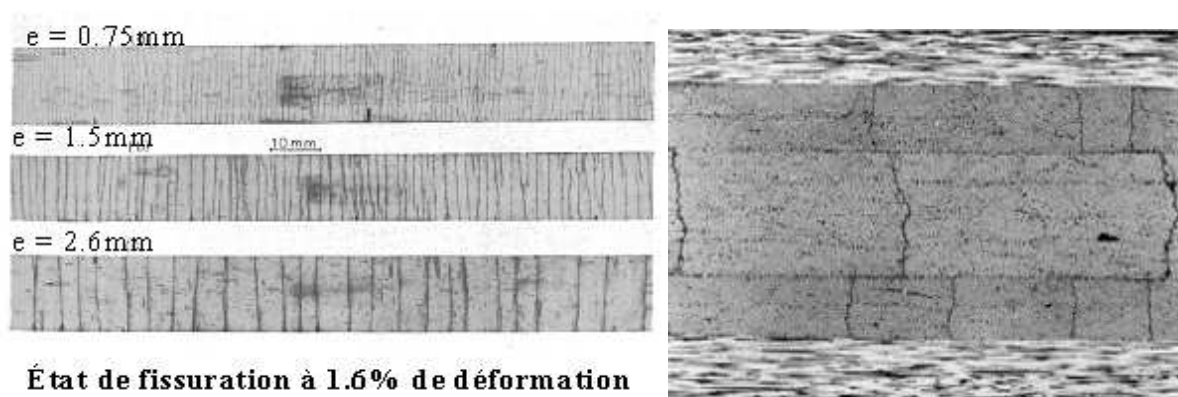


Figure I.22 : Répartition des fissures pour différentes épaisseurs de pli à 90° [Garret, 1977].

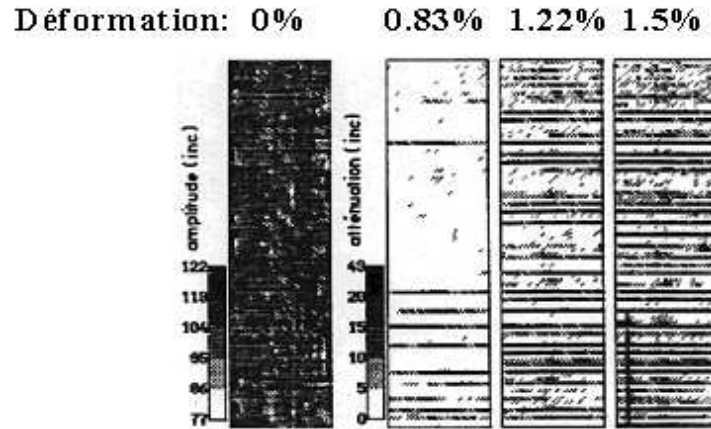


Figure I.23 : Evolution de la fissuration au cours du chargement imposé [Kamczmarek, 1990].

La densité de fissures et son évolution

Quand la seule dégradation du pli est la fissuration transverse, comme c'est le cas par exemple dans la séquence $[0,90]_s$, il est possible de comptabiliser le nombre de fissures grâce à l'une des techniques présentées auparavant. On peut ainsi enregistrer la formation de nouvelles fissures et leur évolution au cours du chargement mécanique imposé [Favre et Laizet, 1989]. Ce n'est qu'à partir de 1977 qu'on observe et étudie systématiquement l'évolution de la densité de fissures [Reifsnider, 1977]. Reifsnider par exemple met en évidence que la densité de fissures croît de façon monotone et atteint un état de saturation (qui sera défini plus clairement un peu plus loin). Généralement, la courbe densité de fissures /contrainte appliquée, dont un exemple est donné sur la figure I.24, est une sigmoïde présentant un seuil d'amorçage, une augmentation continue de la densité de fissures au cours de l'augmentation du niveau de chargement, et enfin un état de saturation où la distance inter-fissures est constante [Renard, 1990 ; Thionnet, 1993 ; Yoon, 1984]. Cet état signifie que la densité de fissures reste constante malgré une augmentation du niveau de contrainte. Ceci s'observe particulièrement pour les empilements $[0, 90]_n$. Cependant, dans de nombreux cas, la rupture a lieu avant que l'état de fissuration soit stable et il est donc difficile d'évaluer la valeur de la densité à saturation. La définition d'un tel état est d'ailleurs sujet à critique. Selon Peters et Chou [Peters, 1987], il semble que la saturation ne soit jamais complètement atteinte et qu'à une phase d'endommagement brutal succède une production lente mais continue de fissures. Ces deux modes peuvent s'interpréter comme correspondant à deux modes – respectivement non perturbé et perturbé – de redistribution des contraintes entre couche à 0° et couche à 90° . Généralement, en première approximation, on considère que le quasi-plateau correspond à une saturation.

Il est utile de préciser que la cinétique de fissuration dépend notamment de la nature des constituants du composite, du type d'empilement.

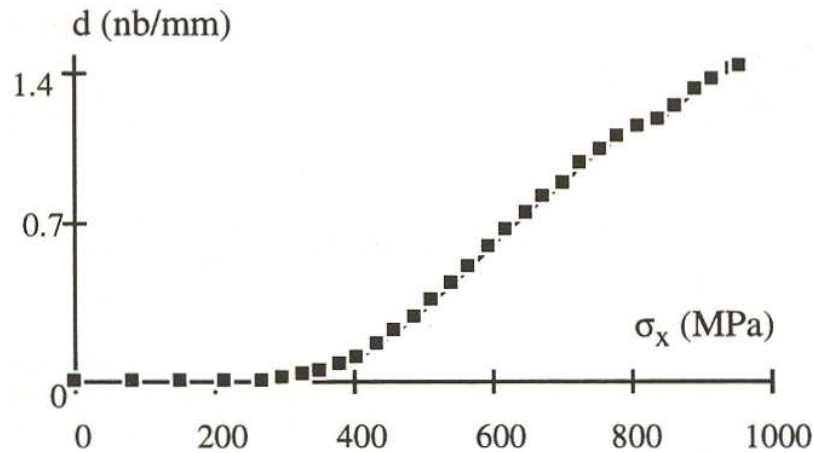


Figure I.24 : Evolution de la densité de fissures (au sein du pli à 90°) d'un stratifié carbone/époxy de type $(0^\circ, 90^\circ)_s$ en fonction de la contrainte de traction monotone appliquée [Aussedat, 1997].

Définition d'une grandeur caractéristique de l'endommagement

Afin de quantifier le phénomène d'endommagement, certains auteurs préfèrent utiliser une autre variable que la densité de fissure d . Elle est notée α . Elle doit prendre en compte la géométrie des fissures, leur nombre, c'est à dire leur densité, mais aussi l'épaisseur du pli fissuré e . La relation $\alpha = e.d$ est considérée. Ce choix est motivé par le fait que, comme observé sur la figure I.22, la densité de fissures diminue si l'épaisseur du pli fissuré, c'est à dire n (nombre de plis fissurés) augmente. Un exemple est donné par le tableau I.1, où sont reportées différentes épaisseurs de plis fissurés, la densité de fissures à saturation et la valeur de α à saturation [Renard, 1993]. Alors que d diminue si e augmente, on observe une relative stabilité de α .

Nombre de plis à 90°	Epaisseur e du pli fissuré (mm)	Nombre de fissures	d (nb/mm/pli)	α
2	0.25	313	1.56	0.4
3	0.375	258	1.29	0.48
4	0.5	201	1.00	0.5
8	1	97	0.48	0.48

Tableau I.1 : Valeurs à saturation de d et de α en fonction de l'épaisseur du pli fissuré e , d'un stratifié T300/914 $[0, 90_n]_s$ [Renard, 1993].

Le choix de α se confirme en observant les courbes de chute de rigidité transversale d'éprouvettes $[0_m, 90_n]_s$ sollicitées en traction, en fonction de d (figure I.25) ou de α (figure I.26), pour différentes épaisseurs de pli à 90° . On constate une relative stabilité, vis à vis de l'épaisseur, de la courbe d'endommagement en fonction de α (figure I.26), alors que cette stabilité n'existe pas si cette même courbe est tracée en fonction de d . On a ainsi une loi d'évolution normalisée pour toutes les courbes expérimentales, qui représente une courbe maîtresse de baisse de rigidité au cours de l'endommagement.

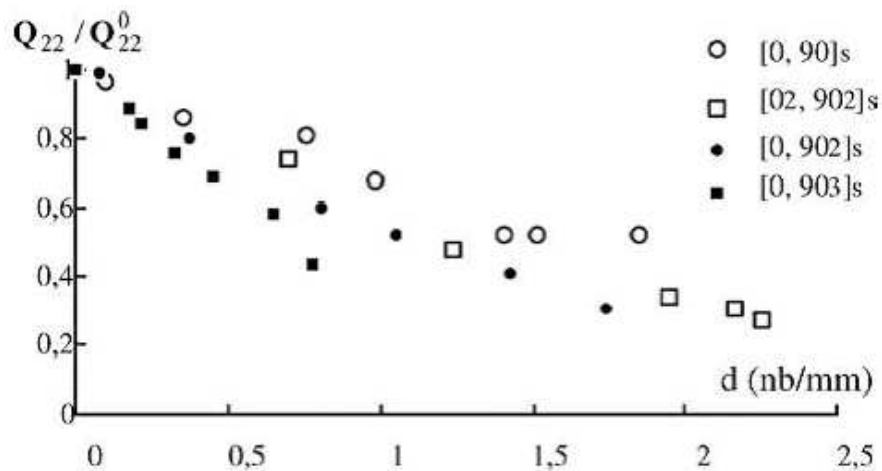


Figure I.25 : Chute de rigidité transversale d'un stratifié $[0_m, 90_n]_s$ en fonction de la densité de fissures d [Renard, 1993].

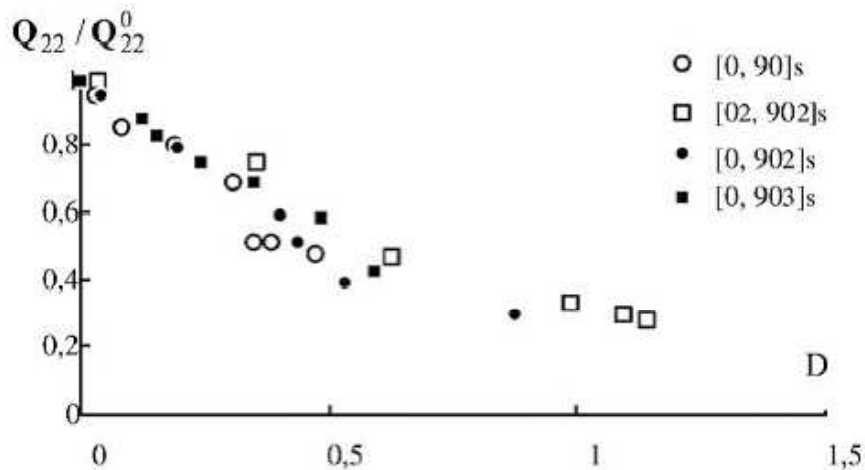


Figure I.26 : Chute de rigidité transversale d'un stratifié $[0_m, 90_n]_s$ en fonction de α (D sur le graphique) [Renard, 1993].

La connaissance des courbes donnant l'évolution de l'endommagement en fonction de la charge appliquée permet de construire des lois d'évolutions de la dégradation basées sur la thermodynamique des milieux continus et d'aboutir à une prévision des courbes de traction et de

l'endommagement pour divers stratifiés. La présentation de cette approche, l'écriture du modèle de comportement, notamment la prise en compte de l'endommagement par fissuration, seront introduits et exposés en détail dans la chapitre V de la partie 3.

I.3.3 COUPLAGE VIEILLISSEMENT/ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION

L'analyse du couplage entre humidité et le phénomène d'endommagement par fissuration, tel que présenté dans le paragraphe précédent, est un des objectifs important de l'étude. On cherche en effet à savoir si la présence d'eau au sein du matériau peut modifier ou non la cinétique d'endommagement, et/ou si la présence de fissures, significatives d'un certain état d'endommagement, peut accélérer ou non la cinétique d'absorption d'eau. De nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques, mais peu ont analysé les couplages cités ci-dessus.

On peut citer les travaux de C. Suri, qui a étudié le couplage des phénomènes d'absorption et d'endommagement dans des tubes en composite verre-epoxyde (durcisseur anydride), d'orientation $[\pm 55^\circ]$ [Suri, 1995]. Il obtient des cinétiques d'absorption d'eau différentes suivant le niveau d'endommagement. Une illustration est proposée sur la figure I.27, où sont représentées les cinétiques d'absorption d'eau de matériaux ayant subi au préalable des niveaux de chargement différents, et par conséquent des niveaux d'endommagement, donnés par D (variation du module axial), différents également. L'endommagement est identifié comme étant de la fissuration de la matrice et de l'interface fibre-matrice. Attention cependant au terme endommagement employé par l'auteur car il semble que les évolutions de propriétés mécaniques constatées soient réversibles après séchage, bien que des dégradations chimiques irréversibles se produisent. Il apparaît que la cinétique d'absorption est d'autant plus accélérée que l'endommagement mécanique est important. Les fissures créées mécaniquement permettent de conduire l'eau au sein du matériau plus rapidement, réduisant ainsi le temps nécessaire à la saturation. Il est proposé une approche macroscopique permettant la modélisation de l'absorption de matériau endommagé. Il s'agit simplement de considérer le matériau endommagé comme un matériau vierge équivalent, et de remplacer les caractéristiques du matériau par celles d'un matériau vierge ayant des caractéristiques de diffusion fonctions de l'endommagement.

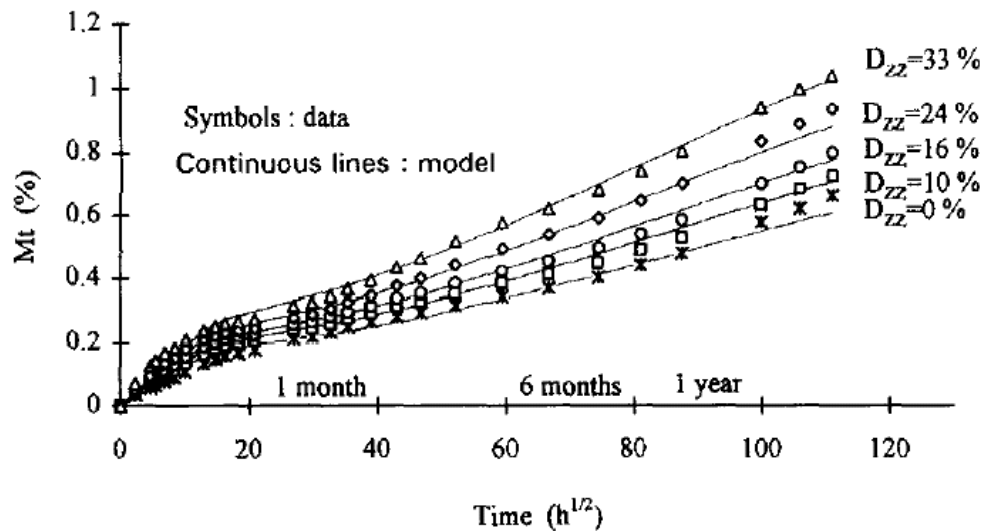


Figure I.27 : Cinétiques d'absorption d'eau pour différents niveaux d'endommagement (donnés par D_{zz}) [Suri, 1995].

De plus, il est démontré que l'effet de la prise d'eau se manifeste par l'augmentation de la vitesse d'endommagement lors des essais de fatigue. L'auteur montre finalement par deux modélisations indépendantes que l'absorption d'eau d'un matériau endommagé et l'endommagement d'un matériau vieilli sont des phénomènes imbriqués. Le comportement global dépend aussi bien de la teneur en eau M qui est fonction de l'endommagement D que du niveau d'endommagement, qui est fonction de M . Il propose une relation du type $Q = f [\dot{M}(D, M), \dot{D}(M, D)]$, où Q traduit le comportement d'un matériau vieilli et endommagé.

Cette approche est donc un bon exemple de la façon de traiter ce type de couplage entre baisses de propriétés mécaniques dues à l'humidité et/ou à l'endommagement par fissuration, car il prend en compte les mêmes phénomènes que ceux que l'on cherche à étudier dans notre étude.

D'autres auteurs montrent qu'il n'y a pas d'influence notable de l'humidité sur l'endommagement du matériau. Patel par exemple [Patel, 2002], qui a comparé l'endommagement de composites carbone-époxy non vieilli et vieilli à 85%HR, montre même que l'évolution de la densité de fissures transversales, au cours de cycles de fatigue, est légèrement plus faible pour le matériau vieilli.

CHAPITRE II – MATERIAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1 PRESENTATION DU MATERIAU DE L'ETUDE.....	48
II.1.1 Définitions.....	48
II.1.2 Propriétés des composants du composite.....	49
II.1.3 Les différents empilements	52
II.1.4 Types de structures testées et modes d'élaboration.....	52
II.1.5 Caractéristiques du matériau à réception.....	54
II.2 TECHNIQUES D'ANALYSES EXPERIMENTALES	58
II.2.1 Mesures d'absorption d'eau	58
II.2.2 Essais mécaniques de traction.....	62
II.2.3 Méthode d'observation de l'endommagement par fissuration	65
II.2.4 Analyse des propriétés viscoélastiques dynamiques par essais de DMTA.....	65

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux de cette étude ainsi que les techniques d'analyses employées pour les caractériser.

Dans un premier temps, nous présenterons les différents matériaux de l'étude, en détaillant la composition et les différents empilements testés, puis nous passerons en revue les techniques d'analyses utilisées lors des essais.

II.1 PRESENTATION DU MATERIAU DE L'ETUDE

Le type de matériau testé lors de l'étude est un composite composé d'une matrice Epoxy renforcée par des fibres de verre (fibres continues). Les fibres de verre représentent 90% en volume des fibres vendues, les matrices thermodurcissables 70% en volume de part de marché dont 15% pour les époxydes. Au cours de l'étude, nous avons travaillé successivement avec deux générations de matériau composite. Les composants de base sont les mêmes mais la structure et l'arrangement du renfort, détaillés par la suite, et par conséquent les propriétés mécaniques, sont différents.

II.1.1 DEFINITIONS

Un matériau composite est constitué d'une matrice et d'un renfort constitué de fibres (fibres continues dans le cadre de l'étude) (figure II.1).

- ❑ Les fibres, dont le rôle est de reprendre les efforts, apportent au matériau ses performances mécaniques. Leur comportement est élastique linéaire. Cette étude se limite au cas de composites à fibres continues de verre dont les caractéristiques sont données ci-dessous.

- ❑ La matrice permet d'assurer la cohésion du matériau, de protéger les fibres des agressions extérieures et de transmettre au renfort les sollicitations mécaniques extérieures. Le choix de la matrice est très important pour les propriétés hygro-thermo-mécaniques du composite. Deux grandes familles de résine polymère existent : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Ces dernières présentent des propriétés mécaniques plus élevées mais présentent l'inconvénient de ne pouvoir être mis en œuvre qu'une seule fois car la réaction de réticulation n'est pas réversible (voir ci dessous). [Berthelot, 1995 ; Renard et al., 2005]
- ❑ L'interface entre les fibres et la matrice permet la cohésion de l'ensemble. Il est important de mentionner cet élément car il peut avoir un rôle primordial dans le processus de vieillissement en favorisant le transport d'eau.

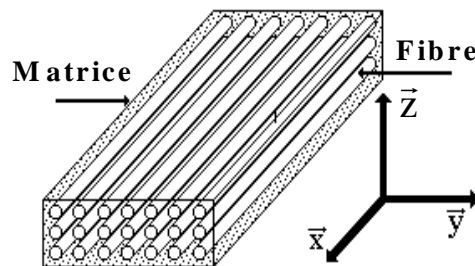


Figure II.1 : Schéma représentatif des éléments constitutifs d'un matériau composite à fibres continues.

II.1.2 PROPRIETES DES COMPOSANTS DU COMPOSITE

II.1.2.a La matrice époxy

Les réseaux époxy appartiennent à la classe des thermodurcissables. Ces polymères sont des composés macromoléculaires formant un réseau tridimensionnel après réaction chimique. Ces réseaux époxy résultent de la réticulation d'un polymère ou résine de type époxy (prépolymère) et d'un durcisseur (agent de réticulation).

Résine Epoxydique

La résine utilisée dans notre étude est à base de diglycidyl-éther de biphénol A (DGEBA) de type LY5052. La formule chimique est donnée dans la figure II.2, avec n indice moyen de polymérisation variant de 0 à 1.2.

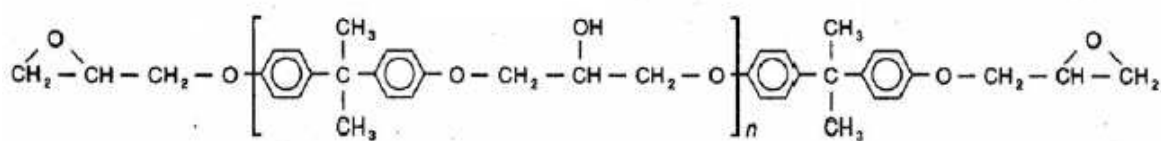


Figure II.2 : DGEBA

Il y a deux types de sites réactifs dans ce type de résine : les groupements hydroxyle et les groupements oxirane.

Durcisseur

Le durcisseur est un agent permettant la réticulation du polymère. Il ouvre le cycle époxy et réagit avec le prépolymère pour en relier les chaînes en un réseau tridimensionnel.

Le choix de durcisseurs est aussi très vaste. Il se fait en fonction des conditions de mise en œuvre et des propriétés souhaitées. La vitesse de réaction, le degré de réticulation, mais surtout dans ce qui nous intéresse dans notre étude, les propriétés mécaniques et la sensibilité à l'humidité, dépendent du durcisseur. Les durcisseurs anhydride par exemple ont une sensibilité beaucoup plus importante à l'eau que autres types [Bonniau, 1983]. Comme présenté dans le chapitre I, il peut se produire, sous l'effet de l'eau, une perte de masse et un endommagement irréversible du matériau. Les époxy-amines ont en générale une sensibilité à l'eau moindre que les époxy-anhydrides, ceux-ci étant surtout utilisés pour leurs propriétés électriques.

Le durcisseur choisi est donc de type amine (i.e. présentant une terminaison amine -NH₂), de type Aradur5052.

Réaction de réticulation entre prépolymère et durcisseur

La synthèse d'une matrice époxydique est une réaction de réticulation : il y a formation d'un réseau 3D par réactions chimiques entre le prépolymère époxydique et le durcisseur amine à chaque extrémité de chaîne.

L'avancée de la réaction et la qualité du réseau formée dépendent de nombreux paramètres, notamment de la température, comme cela a été détaillé dans le chapitre I.

Les caractéristiques mécaniques de la matrice réticulée fournies par le fabricant [Huntsman, 2003] et validées par des essais expérimentaux sont résumées dans le tableau II.1.

Caractéristiques	Matrice époxy LY5052
Module d'Young (GPa)	3.2-3.55
Coefficient de Poisson	0.35
Contrainte à rupture (traction) (MPa)	70-75
Densité	1.27
Coefficient d'expansion thermique α ($10^{-6}/K$)	71
Tg (°C) (à réception)	118

Tableau II.1 : Caractéristiques mécaniques de la matrice époxy. Données à 25°C, après cuisson de 8h à 80°C.

Concernant la température de transition vitreuse Tg, nous donnons ici la valeur à réception du produit (après une cuisson de 8h à 80°C). On peut voir dans le chapitre IV que cette valeur dépend fortement de la température et de l'humidité, et qu'un cycle de post-cuisson est notamment ajouté pour fixer Tg à une valeur maximale.

II.1.2.b Le renfort fibre de verre

Le renfort se compose de fibres de verre de type E, qui constituent la quasi totalité de la fabrication de verre textile produit actuellement. Il est fourni par la société Hexcel Composite. Nous ne possédons que des données partielles de la part du fabricant concernant les propriétés des fibres. Les valeurs trouvées dans la littérature pour ce type de fibre sont assez proches et sont résumées dans le tableau II.2 [Berthelot, 1995 ; Renard, 2005 ; Suri, 1995].

Caractéristiques	Verre E
Module d'Young (GPa)	72
Coefficient de Poisson	0.25
Contrainte à rupture (MPa)	3500
Déformation à rupture (%)	4.5
Masse volumique (kg/m ³)	2600
Diamètre (μm)	25-30

Tableau II.2 : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre de type E. Données à 20°C.

II.1.3 LES DIFFERENTS EMPILEMENTS

Le choix des séquences d'empilement a été déterminé en fonction des phénomènes que l'on souhaitait analyser et des possibilités de fabrication.

- ❑ Des empilements simples : $[0^\circ]$, $[90^\circ]$, $[45^\circ]$.

Ils servent à identifier les propriétés mécaniques du pli de base (pli unidirectionnel UD) et connaître leur évolution en fonction de l'humidité. Le matériau unidirectionnel est également utilisé pour déterminer les cinétiques d'absorption d'eau expérimentales. Deux lots de plaques de matériau UD, de structure différente, ont été utilisés : un premier, très classique, fabriqué par enroulement filamentaire, un deuxième à partir de tissus préimprégnés, dont nous détaillons la structure dans le paragraphe suivant.

- ❑ Des empilements stratifiés $[0_2/90_n/0_2]$, avec $n=2, 4, 6$.

Dans ce type de séquence d'empilement apparaît un type d'endommagement particulier, dû à une sollicitation mécanique : la fissuration intralaminare. Les caractéristiques de ce phénomène ont été présentées dans le chapitre I. Ces séquences servent donc à déterminer les cinétiques d'endommagement par fissuration et à comparer les résultats du modèle numérique couplant les aspects endommagement et vieillissement aux résultats expérimentaux. Un exemple est donné sur la figure II.6, qui représente la section polie d'un $0_2/90_2/0_2$.

II.1.4 TYPES DE STRUCTURES TESTEES ET MODES D'ELABORATION

Les empilements composites tissés sont fabriqués par la société Bretagne Composite, à partir de tissus préimprégnés. Le renfort se présente sous la forme de tissu satin de 4, les fibres ayant pour propriétés celles données dans le tableau II.2 ci-dessus. L'épaisseur d'un pli est de 0.215mm. Des plaques de dimensions 400mm*400mm sont fabriquées par moulage au contact par empilement de 4 plis de base. L'empilement simple de matériau unidirectionnel est donc un $[0^\circ]_4$ et présente une épaisseur de 0.86mm. La mise en œuvre s'effectue avec un cycle de cuisson de 90 min. à 120°C sous une pression de 5 bars.

La particularité de notre matériau vient de la structure tissée du renfort. Un tissu est constitué de fils de chaîne (fils tendus du tissage) et de fils de trame (fils tissés), qui se croisent une fois sur quatre dans le cas du satin de 4, comme schématisé sur la figure II.3.

Le matériau n'est donc pas un unidirectionnel pur puisqu'il y a des fibres à la fois dans le sens chaîne (direction principale du renfort) mais aussi perpendiculairement dans le sens trame,

comme illustré sur les figures II.4 et II.5 pour un matériau UD, sur la figure II.6 pour un stratifié $0_2/90_2/0_2$. La répartition en masse est la suivante [Hexcel, 2006] :

- Chaîne : 87%
- Trame : 13%

Sur la photo de la figure II.6, on visualise clairement la présence de chaîne et de trame dans chaque pli de base.

Les caractéristiques mécaniques sont données ultérieurement, lors de l'étude expérimentale du matériau (chapitre IV).

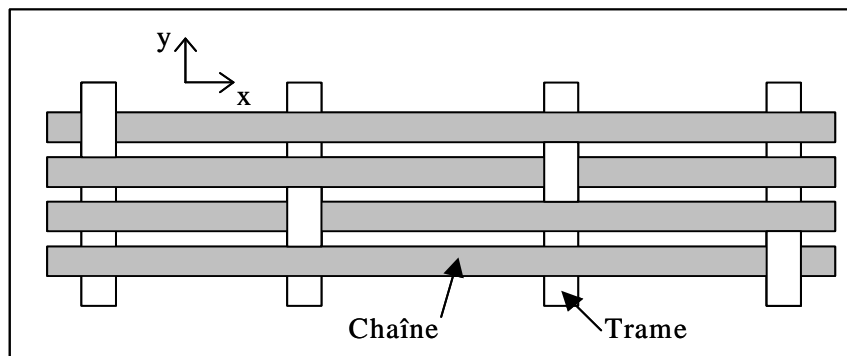


Figure II.3 : Schéma d'un pli composite de base (type satin 4) (vue de dessus).

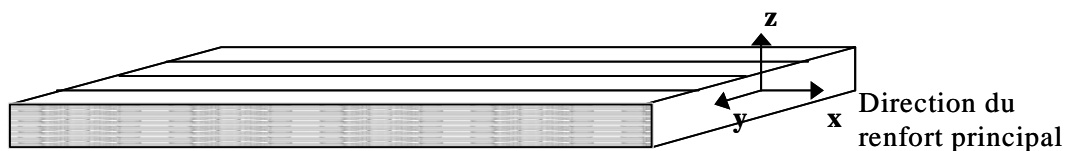


Figure II.4 : Schéma d'un pli composite de base (3D).

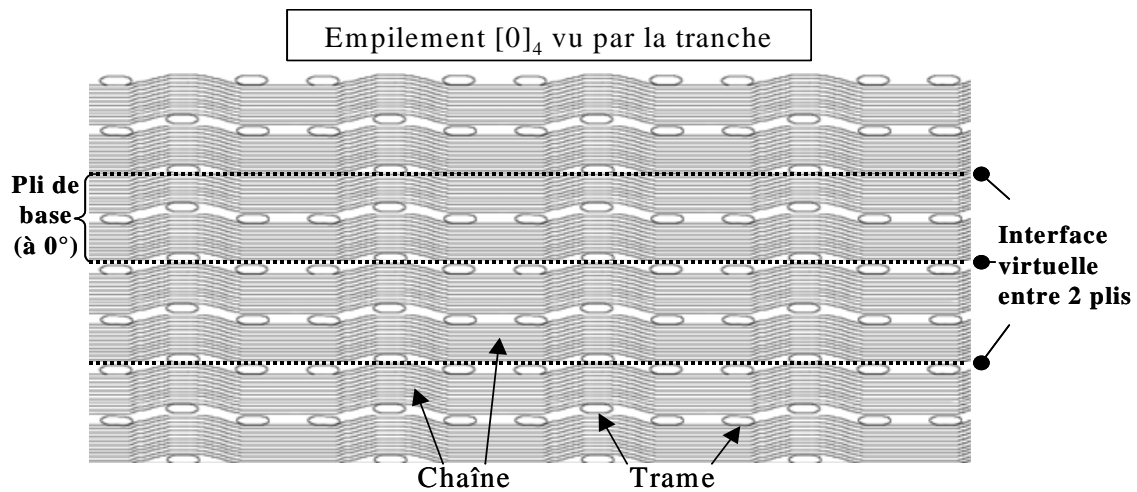


Figure II.5 : Schéma d'un pli composite tissé de base (séquence $[0]_4$) (suivant la section (x, z)) et dénomination des termes employés.

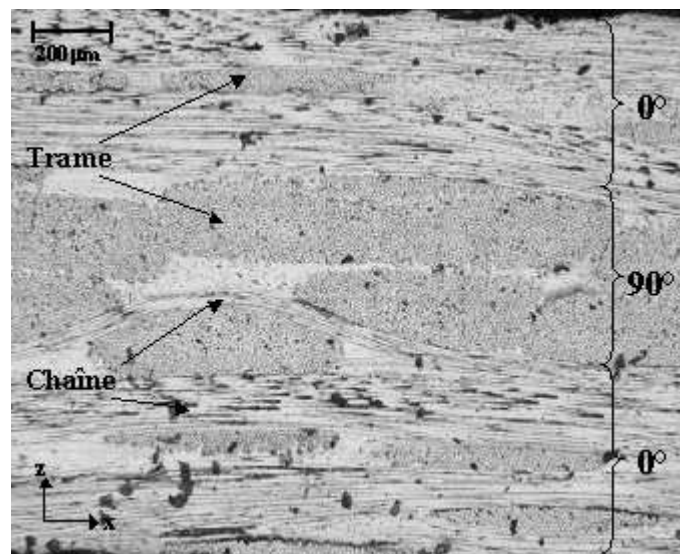


Figure II.6 : Séquence 02/902/02 : section polie après élaboration. Microscopie optique ($\times 5$)

II.1.5 CARACTERISTIQUES DU MATERIAU A RECEPTION

II.1.5.a Observations microscopiques

Après réception des matériaux, des observations microscopiques ont permis de caractériser la microstructure. Un exemple est donné sur la figure II.7 pour un stratifié $0_2/90_2/0_2$.

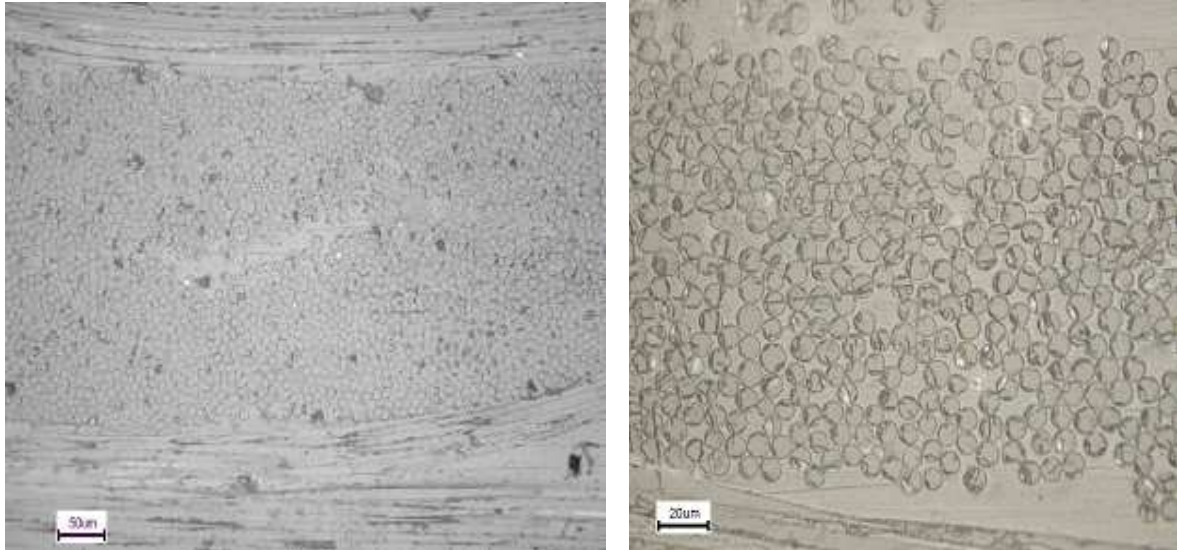


Figure II.7 : Observations en microscopie optique de la section polie du matériau après élaboration (séquence 0₂/90₂/0₂), $\times 10$ (figure de gauche), et $\times 50$ (figure de droite).

On observe peu de défauts après élaboration. La répartition des fibres est inégale. Il existe des zones sans fibre. A partir de photographies traitées numériquement, sur un type d'empilement semblable, A. Schieffer [Schieffer, 2002] a montré que le taux de fibre peut varier de 40 à 70%.

II.1.5.b Taux de fibre

Le taux de fibre moyen a été déterminé par pyrolyse. Le principe est d'introduire des échantillons de matériau composite dans un four à température stabilisée (entre 400 et 650°C) pendant 20 à 25 minutes, en tout cas le temps d'éliminer la totalité de la matrice. Il ne reste que les fibres à la sortie du four.

On pèse ainsi l'échantillon avant passage au four (M_c masse du composite) puis à la sortie du four (M_f masse des fibres). Connaissant la masse volumique de la matrice et des fibres, on peut déterminer la fraction volumique de fibres.

On a en effet la relation suivante :

$$\frac{M_f}{M_c} = \frac{V_c \cdot (V_f \cdot \rho_f)}{V_c \cdot (V_f \cdot \rho_f + (1 - V_f) \cdot \rho_m)} \quad (2.1)$$

avec :
 V_c : Volume du composite
 V_f : fraction volumique de fibre
 ρ_f : masse volumique des fibres = 2.6 g/cm³
 ρ_m : masse volumique de la matrice = 1.1 g/cm³

On en déduit :

$$V_f = \frac{\frac{M_f}{M_c} \cdot \rho_m}{\rho_f - \left(\frac{M_f}{M_c}\right)(\rho_f - \rho_m)} \quad (2.2)$$

La valeur moyenne de fraction volumique de fibre V_f moyen, obtenue à partir de plusieurs mesures, est ainsi la suivante :

$V_f \text{ moyen}$	55%
---------------------	-----

Tableau II.3 : Taux volumique moyen de fibres de l'empilement $[0]_4$ obtenu par pyrolyse.

Cette valeur est tout à fait correcte, semblable aux valeurs observées généralement dans la littérature et en accord avec la valeur fournie par le fabricant (53%).

II.1.5.c Température de transition vitreuse T_g

Des essais de DMTA (Dynamical Mechanical Thermal analysis), décrits dans la section II.2.4 de ce chapitre et en annexe 1, ont permis de déterminer la valeur de la T_g du matériau. Le détail des résultats est donné dans le chapitre IV. On rappelle simplement ici, dans le tableau II.4, la valeur de la T_g pour le matériau à réception et pour le matériau totalement réticulé (après post-cuisson). C'est ce deuxième état qui est considéré comme état de référence dans l'ensemble de l'étude (voir justification dans le chapitre IV).

	T_g (°C)
Matériau à réception	118
Après post-cuisson	138

Tableau II.4 : Valeurs de T_g pour le matériau composite (Voir détail des résultats dans le chapitre IV).

II.1.5.d Propriétés élastiques :

Le détail des résultats obtenus est également donné dans le chapitre IV. On rappelle simplement ici, dans le tableau II.5, la valeur des modules d'élasticité trouvés pour le pli de base (matériau unidirectionnel).

<i>Propriétés élastiques</i>	
E_1 (GPa)	39 ± 0.4
E_2 (GPa)	17 ± 1
G (GPa)	6.75 ± 0.3
ν_{12}	0.3 ± 0.02

Tableau II.5 : Propriétés élastiques du matériau unidirectionnel non vieilli.

II.2 TECHNIQUES D'ANALYSES EXPERIMENTALES

II.2.1 MESURES D'ABSORPTION D'EAU

Le premier objectif est de connaître la façon dont notre matériau absorbe de l'eau et à quelle vitesse il va atteindre un éventuel niveau de saturation. Expérimentalement, on mesure la prise de masse d'échantillons au cours du temps ; c'est ce qu'on appelle mesure gravimétrique.

Les vieillissements naturels étant très souvent trop lents pour évaluer la résistance d'un matériau, il est nécessaire d'avoir recours à des **vieillissements accélérés**, pour pouvoir prévoir un comportement sur des échéances variées et avec des délais relativement courts et compatibles avec la durée de l'étude. Ces essais accélérés se doivent d'être conservatoires vis-à-vis des CMO par rapport au vieillissement naturel. Ils nécessitent l'activation des mêmes mécanismes de dégradation que ceux qui seront rencontrés par le matériau en service, sans en introduire de nouveaux. Le terme vieillissement accéléré sous-entend donc que les effets observés sont qualitativement les mêmes quelles que soient les conditions de vieillissement (température, humidité...), et que seule la vitesse du processus de vieillissement varie, pour permettre des extrapolations raisonnées. Une diminution d'épaisseur de diffusion et/ou une augmentation de température sont utilisées comme facteur d'accélération du temps.

Nos choix de géométrie d'échantillons et de conditions de vieillissement (température et humidité) ont donc été guidés par ces contraintes.

□ *Dimensions des échantillons :*

Pour toutes les conditions de vieillissement, nous considérons des plaques de composite unidirectionnel, de taille 100mm*100mm et d'épaisseur $e=0.86\text{mm}$. Ces dimensions sont choisies pour plusieurs raisons :

- Avoir une durée d'absorption (pour atteindre la saturation en eau) raisonnable, ce qui justifie le choix d'une épaisseur faible. Pour exemple, à 60°C ; la saturation est atteinte après quatre semaines environ.
- Limiter les effets de bord : il s'agit en effet de considérer dans un premier temps que la diffusion est unidirectionnelle (suivant la direction x d'après le schéma de la figure II.8) et que celle opérant suivant les deux autres directions est négligeable. Ces effets peuvent être négligés à condition que le rapport épaisseur e sur largeur l soit tel que $e/l < 1/100$ [Bonniau, 1983]. Ceci est bien vérifié dans notre cas. L'absorption est donc supposée unidirectionnelle. Nous expliquerons par la suite comment prendre en compte ces effets de bord, notamment dans le modèle numérique.

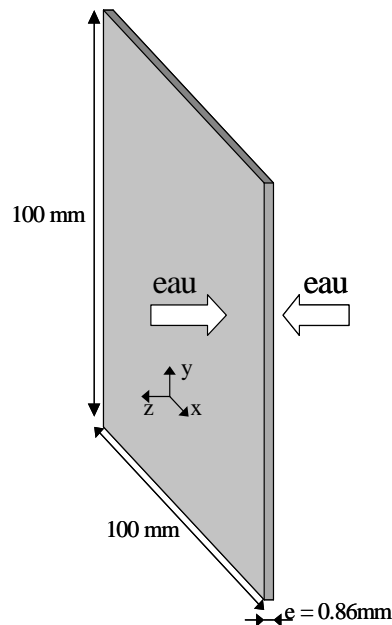


Figure II.8 : Dimensions des échantillons utilisés pour les mesures d'absorption d'eau.

Nous avons utilisé trois échantillons pour chaque condition afin d'avoir une moyenne pour chaque cinétique.

Nous avons suivi l'absorption d'eau des empilements UD et des stratifiés ($0_2/90_n/0_2$) pour observer une éventuelle influence de l'orientation des renforts.

□ Traitements thermiques complémentaires des plaques :

Chaque plaque a subi un cycle de post-cuisson de 5h à 110°C, dans le but d'obtenir une réticulation maximale du matériau et fixer la T_g à une valeur maximale. Les conditions et durée de ce cycle ont été validées par des essais thermo-mécaniques de DMTA détaillées dans la partie IV. Ainsi une éventuelle évolution de T_g au cours du vieillissement sera uniquement due à l'eau et pas à une post-réticulation due à la température.

Enfin les éprouvettes sont étuvées à 60°C jusqu'à stabilisation de leur poids (environ 1 semaine) afin d'éliminer la teneur en eau persistante et les sécher complètement.

□ *Conditions de vieillissement retenues :*

Comme présenté en introduction de ce paragraphe, le choix des températures et taux d'humidité a été dicté par la volonté de reproduire des conditions de vieillissement proches de celles rencontrées en utilisation réelle par les pièces en composite (canalisation de transport d'eau, coques de bateau, structures d'avion...) pour retrouver les mêmes phénomènes physico-chimiques, tout en accélérant la diffusion pour avoir des durées de mesure raisonnables.

Nous avons choisi plusieurs températures et plusieurs taux d'humidité, afin de pouvoir déterminer les relations de différents paramètres de diffusion en fonction de ces deux variables.

- *Choix de température :*

Nous avons choisi deux températures de vieillissement : 40°C et 60°C.

Nous considérons des températures supérieures à l'ambiante pour accélérer les phénomènes mais pas trop élevées pour éviter des conditions trop sévères qui pourraient entraîner des dégradations irréversibles du matériau du type perte de matière. Ces phénomènes se produisent en général à partir de 70°C pour ce type de résine [Dewimille, 1982 ; Weitsman, 1995] et nous ne souhaitons pas étudier ce type de dégradation lors de cette étude.

Cela permet également d'analyser l'influence de la température sur les cinétiques d'absorption.

- *Choix des conditions d'humidité :*

Les cinétiques d'absorption ont été déterminées en humidité relative et en immersion.

○ *Humidité relative :*

En fonction des étuves et sels disponibles, nous avons considéré des milieux de vieillissement à différents taux d'humidité relative (HR) : 32%, 62%, 75% et 100%.

L'objectif est en effet de déterminer ensuite différents paramètres mécaniques en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation. Sachant que ce dernier paramètre est directement proportionnel au taux d'humidité du milieu de vieillissement, nous avons ainsi à notre disposition des échantillons saturés à différents niveaux d'humidité.

○ *Immersion :*

Le vieillissement en immersion est en général plus sévère qu'en humidité relative. L'intérêt est donc ici de tester des conditions qui peuvent éventuellement faire apparaître des mécanismes endommageant pour le matériau, tels que ceux décrits en détail dans le chapitre I.

Nous avons ainsi fait vieillir des échantillons en immersion dans des bacs d'eau distillée, à 40 et 60°C, comme illustré figure II.9. Cette technique permet un très bon contrôle des conditions

expérimentales, avec une régulation de la température effectuée électriquement avec une précision de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.



Figure II.9 : Etuve de vieillissement en immersion.

□ *Effet d'épaisseur :*

L'effet d'épaisseur sur les cinétiques d'absorption a également été étudié. Dans le cadre du vieillissement en immersion, nous avons ainsi analysé les épaisseurs suivantes : 0.86mm, 1.72mm, 6mm et 7.74mm.

Le bilan des conditions de vieillissement testées est donné dans le tableau II.6.

Température	40°C	60°C
Humidité		
HR = 32%	UD	UD
HR = 62%	UD	UD
HR = 75%	UD	UD
HR = 100%	UD	UD+stratifié
Immersion	UD (4 épaisseurs) +stratifié	UD (4 épaisseurs) +stratifié

Tableau II.6 : Récapitulatif des différentes conditions de vieillissement considérées (trois plaques par condition testée). UD : matériau unidirectionnel.

□ *Mesures réalisées :*

L'absorption est suivie au cours du temps par mesure gravimétrique. Les pesées sont réalisées sur une balance électronique METTLER AT250 (précision à 0.01mg). La prise de poids par absorption d'eau est calculée comme suit :

$$Mt(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (2.3)$$

où :

m_0 : masse initiale de l'échantillon (après post-cuisson et séchage)

m_t : masse de l'échantillon après une durée de vieillissement t

Mt : teneur en eau à l'instant t (en %)

II.2.2 ESSAIS MECANQUES DE TRACTION

Les essais mécaniques de type traction ont été réalisés sur une machine Instron, pour le matériau UD et pour les stratifiés $0_2/90_n/0_2$ (figure II.10).

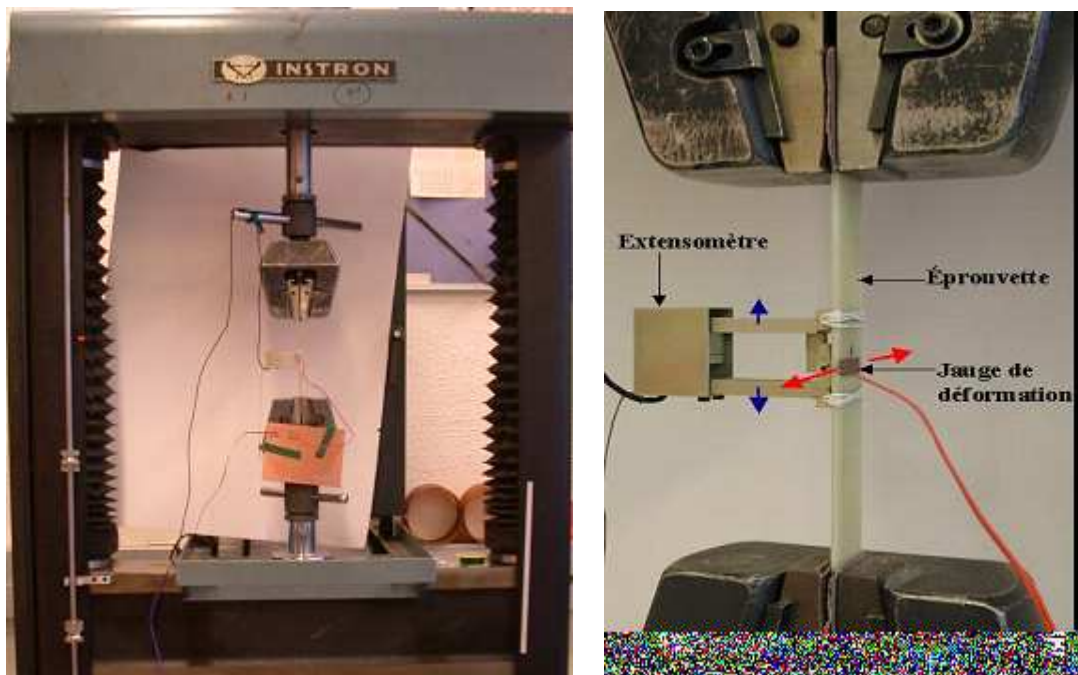


Figure II.10 : Vue générale du dispositif expérimental de traction et vue précise de l'éprouvette.

Nature des éprouvettes :

Elles sont découpées dans les plaques reçues du fabricant à la meule diamantée refroidie à l'eau.

Les dimensions sont :

- ❑ Longueur = 200mm (Longueur utile = 130mm)
- ❑ largeur = 20mm
- ❑ Epaisseur : fonction de l'empilement testé

Pour le matériau unidirectionnel UD, trois orientations différentes (orientation des fibres par rapport à l'axe de traction) ont été testées : 0° , 90° et 45° (figure II.11).

Les mêmes essais ont été réalisés pour le matériau non vieilli puis vieilli (éprouvettes saturées à différents taux d'humidité). La justification de l'état saturé pour ces essais sera détaillée dans le chapitre V.

L'objectif est de déterminer les différents modules d'élasticité et propriétés à rupture du pli de base unidirectionnel, puis de suivre l'évolution de ces paramètres au cours du vieillissement.

Des essais de traction uniaxiale ont aussi été menés sur les séquences $0_2/90_n/0_2$.

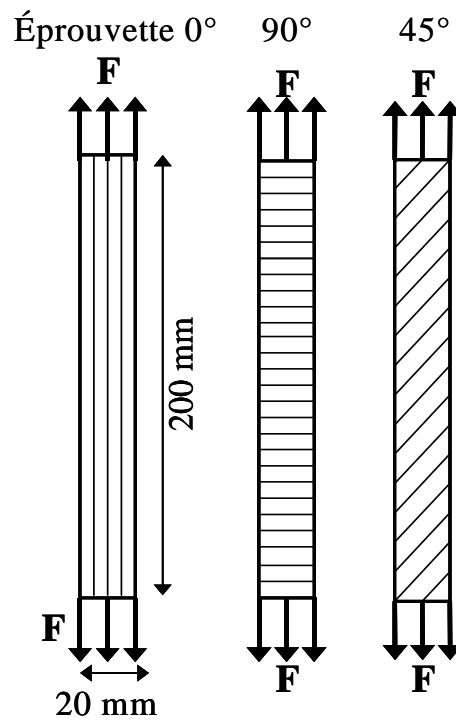


Figure II.11 : Éprouvettes de traction de matériau unidirectionnel (UD.) avec différentes orientations de fibre.

Pilotage :

Il peut s'effectuer en force ou en déplacement. Nous avons choisi une consigne en charge pour avoir un pilotage plus stable. La vitesse choisie est de 0.5MPa/s qui est suffisamment lente pour permettre d'observer de la plasticité et assez rapide pour avoir des essais pas trop longs.

Mesure de force :

Nous avons utilisé une cellule de charge adaptée à chaque type d'essai (orientation des fibres) pour avoir le plus de précision possible, allant de 200daN pour les essais à 90° jusqu'à 5 tonnes pour les essais sur séquence 0₂/90₆/0₂.

Mesure d'allongement :

Nous avons utilisé un extensomètre pour la mesure de l'allongement longitudinal et une jauge de déformation pour la déformation transversale, comme illustré sur la figure II.10.

Essais réalisés :

Nous avons effectué des essais de traction simple jusqu'à rupture puis des essais de charge/décharge, suivant le schéma imposé sur la figure II.12.

Les évolutions de la charge, du déplacement longitudinal et de la déformation transversale sont enregistrées en fonction du temps.

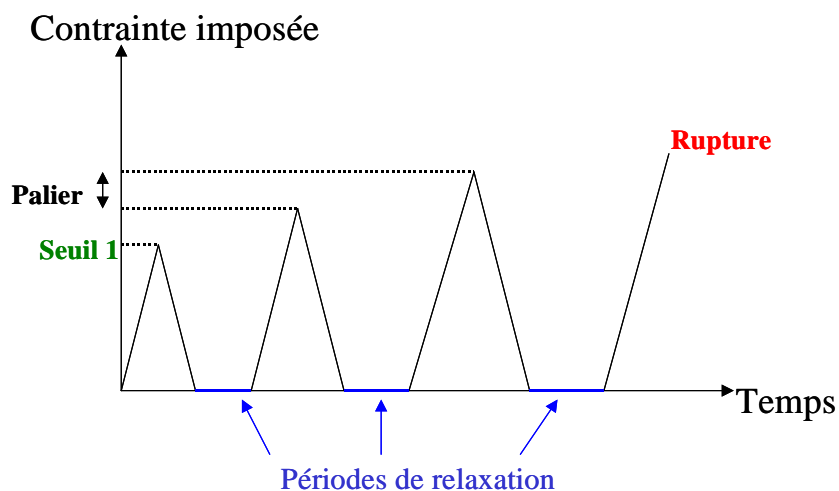


Figure II.12 : Schéma de chargement imposé pour les essais de traction charge/décharge.

II.2.3 METHODE D'OBSERVATION DE L'ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION

Comme présenté précédemment dans le chapitre I, un endommagement particulier apparaît pour des séquences du type $(0_2/90_n/0_2)$. Contrairement au cas de l'empilement UD où la rupture se produit dès la formation de la première fissure, un réseau de fissures parallèles se multiplie dans le pli désorienté (pli à 90° ici) car les efforts sont repris par le pli à 0° .

On cherche donc à suivre l'évolution de la fissuration, c'est à dire l'évolution de la densité de fissures au cours du chargement. Les conditions de montage expérimental et d'essai sont identiques à celles considérées pour le matériau UD. La différence est l'utilisation d'un dispositif de visualisation des fissures et la programmation de paliers de chargement (tous les 50MPa), au cours desquels on peut observer et comptabiliser les fissures. Un schéma du dispositif est représenté sur la figure II.13, qui montre aussi un exemple de fissuration sur une séquence $(0_2/90_4/0_2)$.

On observe en continu la tranche polie de l'éprouvette sollicitée en traction grâce à une optique grossissante et une caméra. Les fissures sont comptabilisées sur une zone de 50mm de long.

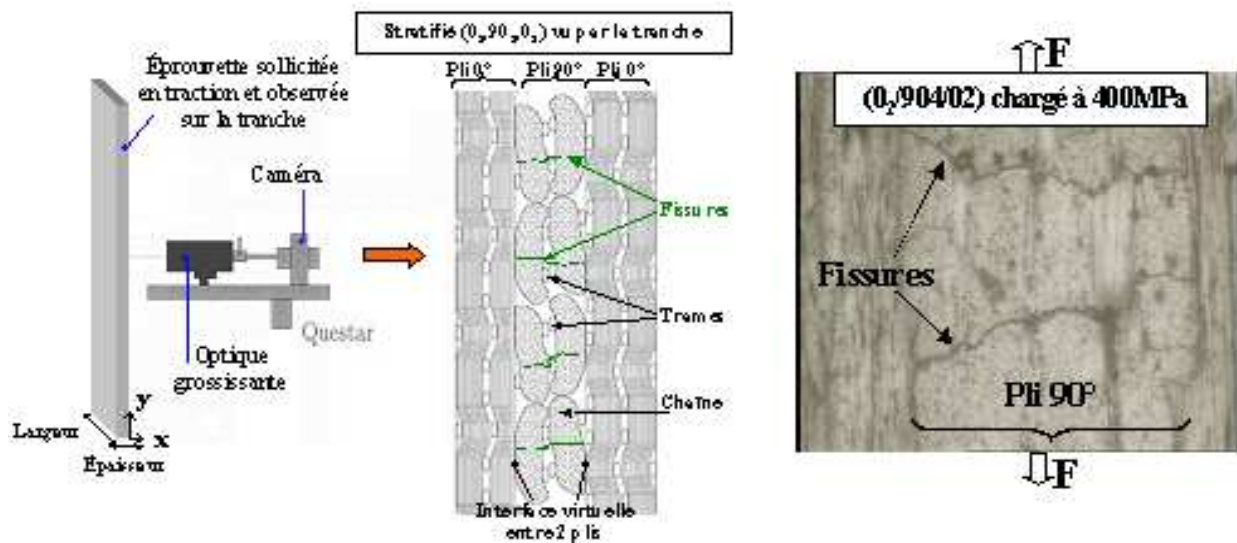


Figure II.13 : Schéma de montage pour l'observation des fissures intralaminaires et exemple de fissuration sur une séquence $(0_2/90_4/0_2)$, à un chargement de 400MPa.

II.2.4 ANALYSE DES PROPRIETES VISCOELASTIQUES DYNAMIQUES PAR ESSAIS DE DMTA (DYNAMICAL MECHANICAL THERMAL ANALYSIS)

Cette technique qui détecte des propriétés spécifiques des polymères, à savoir leur viscosité, est généralement utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse T_g . Cette dernière

constitue une évaluation directe des caractéristiques d'amortissement du matériau et donne une information sur son état physico-chimique.

L'intérêt dans cette étude est de savoir tout d'abord si le matériau à réception est totalement réticulé ou pas, puis suivre l'évolution de T_g après traitement thermique et au cours du vieillissement.

Le principe de la mesure est donnée dans l'annexe 1. Les mesures sont effectuées au moyen d'un microanalyseur de la société METRAVIB. Les échantillons testés sont de forme parallélépipédique, de dimensions : $L=45$ mm, $l=11$ mm, $e=2.3$ mm (figure II.14). Pour ne pas avoir un matériau trop raide et tester avant tout les propriétés de la résine, des éprouvettes avec des fibres orientées à 90° par rapport à l'axe de sollicitation sont utilisées. On soumet le matériau à un effort de traction-compression. L'appareil peut travailler à différentes fréquences (entre 10^{-3} et 20.10^3 Hz) et différentes vitesses de montée en température.

Les conditions expérimentales suivantes, justifiées par des études préliminaires, sont choisies : traction/compression avec un déplacement statique $D_{\text{stat}} = 10\mu\text{m}$, un déplacement dynamique $D_{\text{dyn}} = 5\mu\text{m}$, et une fréquence de 1Hz. Le traitement thermique s'effectue sur un cycle de 25 à 180°C à $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Les essais suivants sont successivement réalisés : matériau sain, matériau vieilli jusqu'à différents niveaux d'humidité. Les conditions de vieillissement sont les mêmes que celles considérées dans l'analyse des cinétiques d'absorption (échantillons saturés en eau pour l'humidité relative et à différents taux d'humidité pour l'immersion).

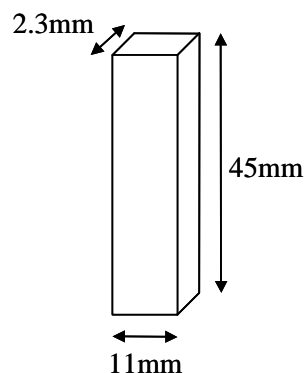


Figure II.14 : dimension des échantillons pour les essais de DMTA.

PARTIE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

CINETIQUES D'ABSORPTION EN MILIEU HUMIDE

III.1 ABSORPTION D'EAU EN HUMIDITE RELATIVE.....	70
III.1.1 <i>Application du modèle de Fick</i>	71
III.1.2 <i>Influence de la température</i>	73
III.1.3 <i>Influence de l'humidité relative</i>	73
III.2 ABSORPTION D'EAU EN IMMERSION.....	74
III.2.1 <i>Cinétiques d'absorption d'eau</i>	74
III.2.2 <i>Effet d'épaisseur</i>	78
III.2.3 <i>Modèle de diffusion pour le cas de l'immersion</i>	78
III.3 REVERSIBILITE DU PROCESSUS D'ABSORPTION : CINETIQUES DE SECHAGE ET DE REABSORPTION.....	79
III.3.1 <i>Cas du vieillissement en humidité relative</i>	79
III.3.2 <i>Cas du vieillissement en immersion</i>	80
III.4 CINETIQUES D'ABSORPTION D'EAU DES SEQUENCES STRATIFIES	81
III.5 CINETIQUES D'ABSORPTION D'EAU DE MATERIAU PREALABLEMENT FISSURE	82
III.6 CINETIQUES DE SECHAGE DE MATERIAU PREALABLEMENT FISSURE	84
III.7 CINETIQUES D'ABSORPTION DE MATERIAU SOUS CHARGE (PREALABLEMENT FISSURE)	85
III.8 MESURES DE GONFLEMENT.....	86
III.9 CONCLUSIONS.....	87

CHAPITRE III

CINETIQUES D'ABSORPTION DU MATERIAU EN MILIEU HUMIDE

Dans cette section, nous avons regroupé les résultats des expériences qui ont permis de cerner le phénomène de vieillissement en milieu humide, c'est à dire la détermination des cinétiques d'absorption d'eau. Les conditions de vieillissement retenues sont présentées dans le chapitre II ; le milieu de vieillissement à température contrôlée est soit de l'eau distillée, soit une atmosphère saturée à un certain pourcentage de vapeur d'eau. Dans un premier temps, nous exposerons les résultats de cinétiques d'absorption pour le matériau unidirectionnel et les stratifiés ainsi que l'application de modèles de diffusion. Des résultats de cycles d'absorption-séchage sont ensuite présentés ainsi que l'influence de la présence de fissures (créées mécaniquement) sur la vitesse de diffusion.

III.1 ABSORPTION D'EAU EN HUMIDITE RELATIVE

La prise de masse est suivie au cours du temps par pesée, comme présenté dans le chapitre II. L'ensemble des résultats pour les conditions d'humidité relative est présenté sur la figure III.1. On représente la prise de poids M_t en % en fonction de la racine carrée du temps pour être en cohérence avec les modèles classiques de diffusion. Les symboles sont les points expérimentaux et les lignes l'application du modèle de Fick, présenté dans le chapitre I. L'épaisseur n'est pas prise en compte ici car toutes les plaques considérées ont la même épaisseur ($e=1\text{mm}$). On considère donc $t^{1/2}$ en abscisse et pas $t^{1/2}/e$.

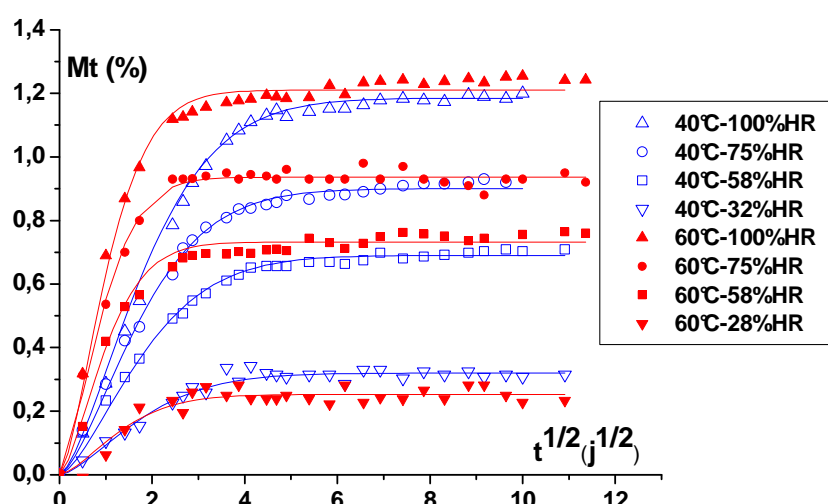


Figure III.1 : Courbes d'absorption de plaques en humidité relative. Mt = masse d'eau absorbée (%). Symbole : données expérimentales, trait continu : modèle de Fick 1D (équation (1.8)).

Tout d'abord, il apparaît que toutes les courbes atteignent un seuil de saturation, ce qui est logique pour un vieillissement en humidité relative et des températures pas trop élevées. On a donc pas de dégradation irréversible du matériau. Plusieurs auteurs obtiennent ce type de résultat sur ce type de résine et des conditions de vieillissement semblables [Bonniau, 1983 ; Dewimille, 1981, Springer, 1981].

III.1.1 APPLICATION DU MODELE DE FICK

Les cinétiques obtenues en humidité relative respectent les conditions du modèle de diffusion de Fick, détaillé dans la partie I [Dewimille, 1981 ; Popineau, 2005 ; Springer, 1981]. Il y a en effet une première partie linéaire pour les premiers temps de vieillissement. La diffusion se ralentit ensuite pour atteindre un plateau. Le matériau est alors saturé en eau. Pour l'épaisseur de plaque testée ici, le temps pour arriver à saturation est de 10 jours environ à 60°C et 22 à 26 jours à 40°C.

Le modèle de Fick 1D, (i.e. avec une diffusion unidirectionnelle) a été appliqué à chaque courbe (lignes continues sur le graphique de la figure III.1). On constate que le modèle de Fick 1D permet de simuler convenablement les cinétiques expérimentales. L'approximation d'une diffusion 1D suivant l'épaisseur est validée.

Pour chaque courbe, les deux paramètres caractéristiques de la diffusion fickienne, la prise de masse à saturation M_{sat} et le coefficient de diffusion D , sont déterminés à l'aide du logiciel Origin.

La synthèse des valeurs trouvées pour les deux températures est donnée dans le tableau III.1. Les valeurs sont aussi données pour des mesures complémentaires réalisées à 50°C-100%HR.

Température	HR%	Ms (%)	D (mm ² .s ⁻¹)
40°C	100%	1.21±0.02	(2.1±0.05).10 ⁻⁷
	75%	1.03±0.06	(2.2±0.1).10 ⁻⁷
	68%	0.74±0.03	(2.1±0.01).10 ⁻⁷
	32%	0.33±0.02	(2.3±0.2).10 ⁻⁷
60°C	100%	1.26±0.01	(7.5±0.1).10 ⁻⁷
	75%	1.1±0.03	(7.8±0.5).10 ⁻⁷
	68%	0.75±0.03	(7.7±0.4).10 ⁻⁷
	32%	0.29±0.02	(7.8±0.5).10 ⁻⁷
50°C	100%	1.24±0.01	(4.5±0.1).10 ⁻⁷

Tableau III.1 : Prise de poids à saturation (M_s) et coefficient de diffusion D déterminés à l'aide du modèle de Fick, pour différentes conditions de vieillissement en humidité relative.

La dispersion des résultats est assez faible compte tenu des différentes causes d'écarts (séchage, présence de défauts, répartition des fibres non homogène...).

On peut conclure sur l'influence de la température et de l'humidité relative. Le graphe de la figure III.2, qui représente le rapport M/M_s , toujours en fonction de $t^{1/2}$, est une autre représentation qui aide à mieux appréhender l'influence de ces deux paramètres.

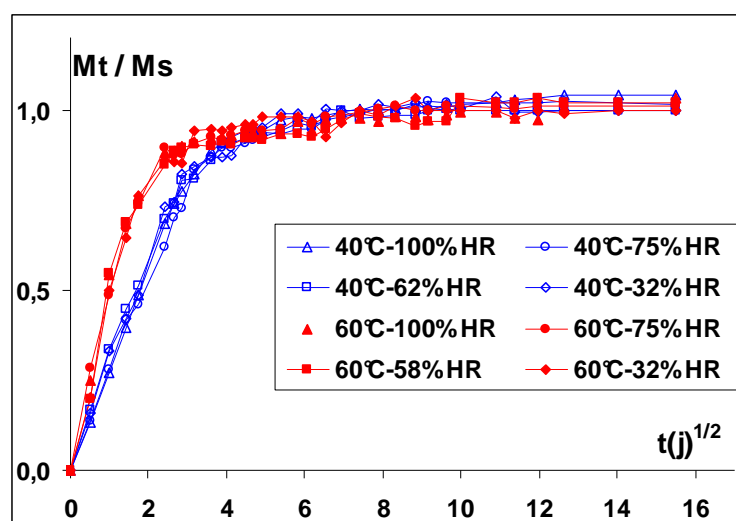


Figure III.2 : Courbes d'absorption de plaques en humidité relative, $M_t/M_s = f(t^{1/2})$ (données expérimentales).
 M_t et M_s : prises de poids au temps t et à saturation.

III.1.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Pour une humidité relative donnée, la cinétique d'absorption diffère en fonction de la température. En effet, quelle que soit la température, la quantité d'eau absorbée par le matériau à saturation est la même. Par contre, l'absorption initiale est quatre fois plus rapide à 60°C qu'à 40°C, ce qui confirme que le phénomène d'absorption d'eau est thermoactivé [Cranck, 1983 ; Popineau, 2005 ; Verdu, 1990 ; Weitsman, 1977]. Seule la vitesse à laquelle ce plateau est atteint dépend de la température, c'est à dire que plus la température est élevée, plus le plateau est atteint rapidement. L'évolution de D en fonction de la température T a été déterminée en considérant une relation de type Arrhenius, telle que $D = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$ (voir chapitre I). La courbe de D en fonction de $1/T$ (en K^{-1}) est représentée figure III.3.

On trouve $D = 614 \cdot \exp(-6840/T)$.

L'énergie d'activation E_a ainsi calculée vaut 57 ± 2 kJ/mol. Cette valeur est en accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs, pour le même type de résine [Dewimille, 1981 ; Ghorbel, 1990 ; Popineau, 2005].

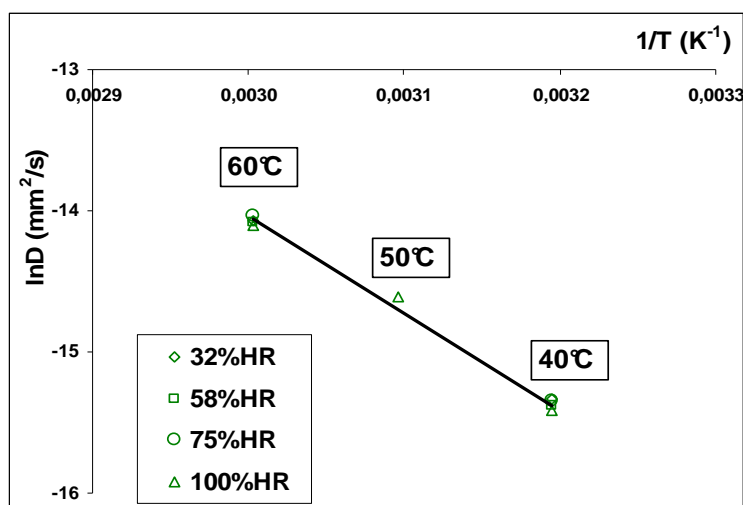


Figure III.3 : Loi d'Arrhenius appliquée aux coefficients de diffusion obtenus en humidité relative.

III.1.3 INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE

Il apparaît que pour une température donnée, le coefficient de diffusion n'évolue pas avec le taux d'humidité relative HR. Par contre, le seuil de saturation M_s augmente avec HR. Comme présenté dans le chapitre I, il est vérifié que M_s suit une loi puissance du type $M_s = a \cdot (HR)^b$ [Bellenger, 1989 ; Bonniau, 1983 ; Dewimille, 1981 ; McKague, 1978 ; Popineau, 2005]. Une régression commune aux deux températures est appliquée car M_s ne dépend pas de la température. On

trouve $M_s = 0.0028.(HR)^{1.34}$ (figure III.4). Ceci est également en accord avec les valeurs de la littérature.

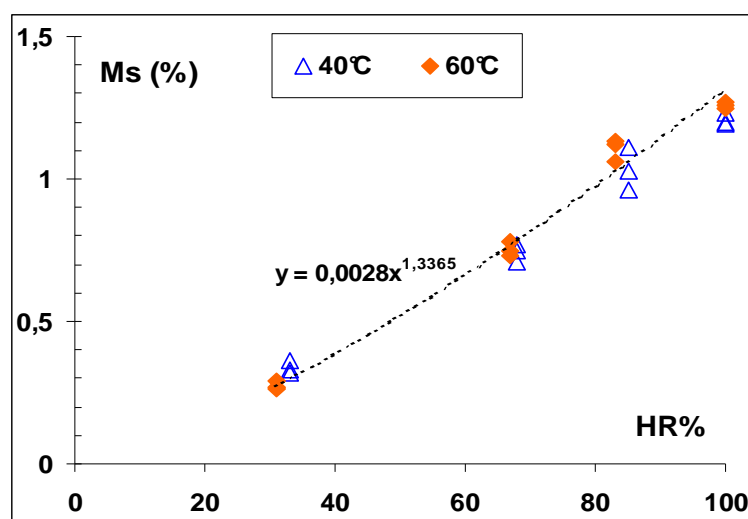


Figure III.4 : Prise de poids à saturation M_s en fonction du taux d'humidité relative : $M_s = a(HR)^b$.

III.2 ABSORPTION D'EAU EN IMMERSION

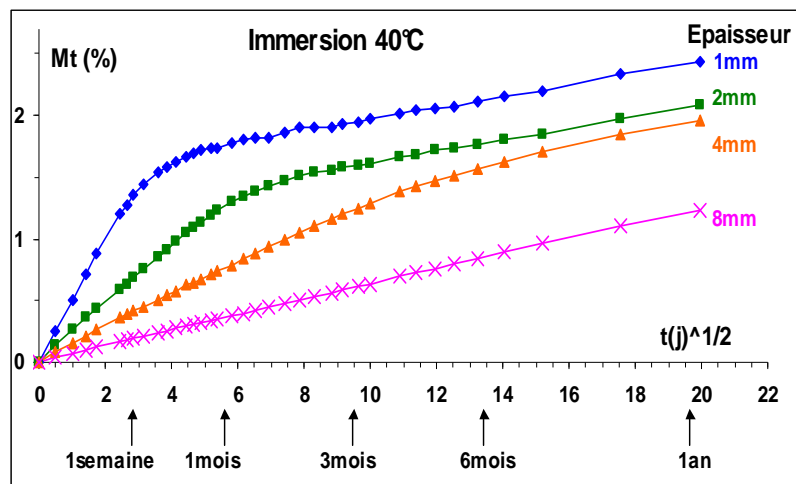
III.2.1 CINÉTIQUES D'ABSORPTION D'EAU

Comme pour le cas précédent de l'humidité relative, nous déterminons le gain de masse au cours du temps. Nous avons ici testé plusieurs épaisseurs pour étudier l'influence de ce paramètre.

Les courbes pour les différentes épaisseurs sont représentées sur les figures suivantes. M_t en fonction de $t^{1/2}$ est considéré dans les figures III.5.a (immersion 40°C) et III.5.b (immersion 60°C). M_t en fonction de $t^{1/2}/e$ est considéré dans les figures III.6.a (immersion 40°C) et III.6.b (immersion 60°C), avec e épaisseur de la plaque, c'est à dire épaisseur de diffusion, ceci pour avoir différentes visualisations de l'effet d'épaisseur.

Enfin, sur la figure III.7, une comparaison est faite entre les vieillissements en humidité relative (à HR=100%) et en immersion.

a)



b)

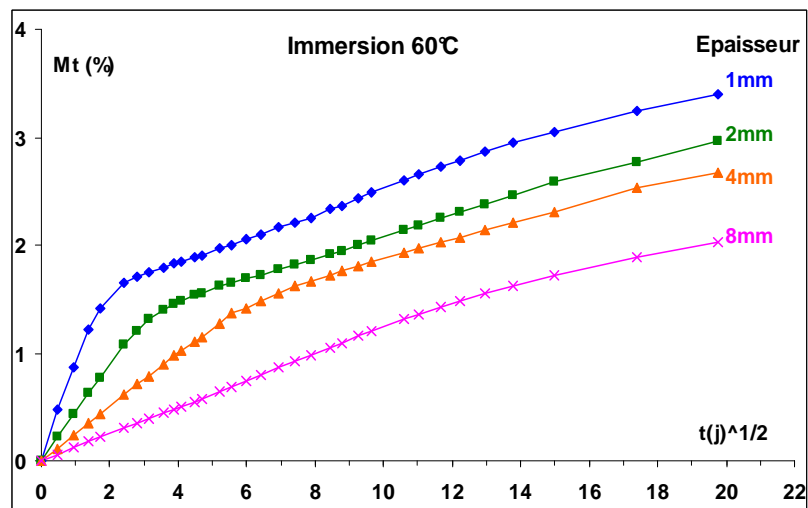
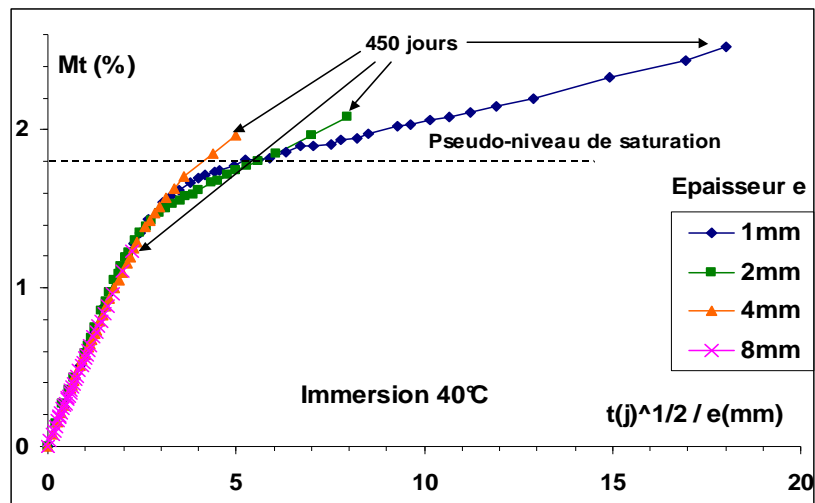


Figure III.5 : Cinétiques d'absorption expérimentales $Mt = f(t^{1/2})$ en immersion pour différentes épaisseurs. a) à 40°C, b) à 60°C.

a)



b)

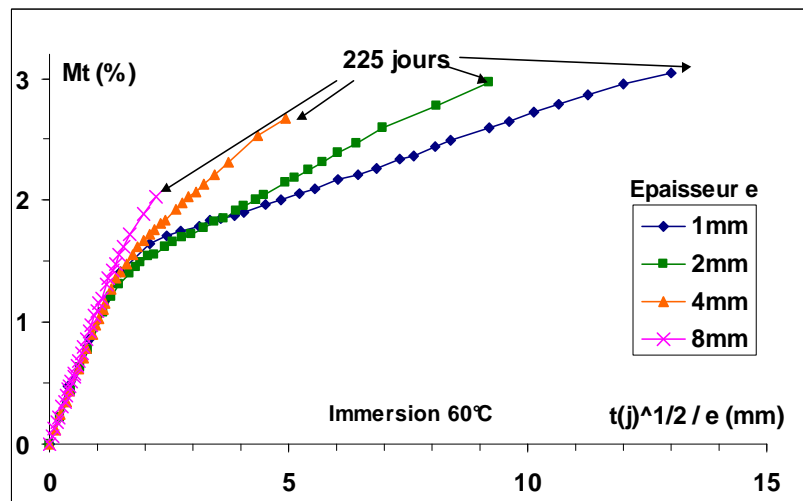


Figure III.6 : Cinétiques d'absorption expérimentales $Mt = f(t^{1/2}/e)$ en immersion pour différentes épaisseurs. a) à 40°C, b) à 60°C.

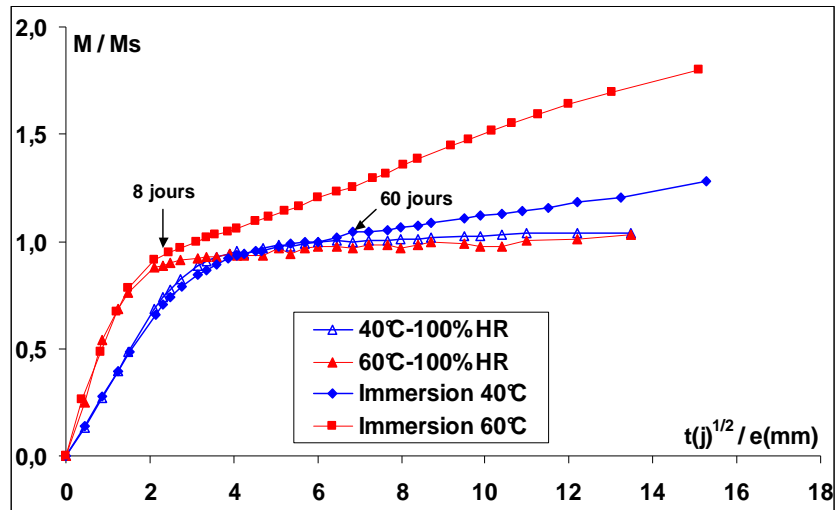


Figure III.7 : Cinétiques d'absorption expérimentales $Mt/Ms = f(t1/2/e)$. Comparaison entre les vieillissements en humidité relative et en immersion.

Il apparaît tout d'abord que l'on atteint pas de saturation après une année de vieillissement, même pour l'épaisseur la plus faible, et ceci pour les deux températures étudiées. Le taux d'humidité reprise augmente en continu, ce qui est fréquent en immersion pour ce type de résine [Chateauminois, 1993 ; Dubois, 2003 ; Weitsman, 1995]. Si l'on compare le cas de l'immersion avec celui de l'humidité relative (figure III.7), on s'aperçoit que le début d'absorption est semblable. Cette constatation a également été faite par B. Dewimille pour le même type de composite [Dewimille, 1981]. Il constate que dans le cas de résine pure comme dans le cas de composite, les pentes initiales donnent des diffusivités en milieu vapeur tout à fait comparables à celles en immersion.

Le matériau semble être saturé en eau et l'absorption se ralentir, mais à partir d'un certain point, il apparaît une nouvelle accélération de l'absorption qui va se poursuivre de manière continue et régulière. Le point de démarrage de cette accélération est fonction de la température. Il apparaît plus tôt à 60°C , (après environ 8 jours de vieillissement) qu'à 40°C (après environ 60 jours de vieillissement) (pour une épaisseur de 1mm). Cela se voit très bien également sur les graphes de la figure III.6, où les courbes pour les différentes épaisseurs ne se superposent plus à partir d'un certain temps de vieillissement.

L'interprétation de cette accélération de l'absorption sera discutée plus en détail dans le paragraphe III.3 où sont présentés les résultats de cycles d'absorption/séchage, qui apportent des réponses à ce sujet. On peut tout de même dire que le vieillissement en immersion est plus sévère qu'en atmosphère humide. Le fait d'être en immersion entraîne en effet des phénomènes plus

complexes qu'en humidité relative, avec une quantité d'eau plus importante qui tend à pénétrer dans le matériau et qui peut provoquer des dégradations du matériau.

III.2.2 EFFET D'ÉPAISSEUR

L'effet de l'épaisseur est clairement mis en évidence par les mesures présentées ci-dessus (figures III.5 et III.6). Si l'on excepte le phénomène d'accélération de la prise de poids, pour l'immersion à 40°C par exemple où le phénomène est réduit, il apparaît que les échantillons de différentes épaisseurs suivent la même cinétique d'absorption. Ils tendent vers un même niveau d'humidité, mais d'autant plus rapidement que l'épaisseur est faible, ce qui est observé par de nombreux auteurs [Bonniau, 1983 ; Dewimille, 1981]. Si on considère un pseudo-palier de saturation, c'est à dire le niveau où le matériau serait saturé en eau si l'accélération de la prise de poids ne se produisait pas, on peut, pour chaque épaisseur, estimer le temps nécessaire pour atteindre ce niveau. Le pseudo-niveau de saturation est estimé à $M_t=1.8\%$ pour notre matériau. Les résultats sont donnés dans le tableau III.2. Les temps pour les épaisseurs les plus grandes sont estimées car la pseudo-saturation n'a pas été atteinte durant la durée de mesure de l'étude.

Épaisseur de diffusion	Temps pour arriver à saturation
1mm	42 jours
2mm	175 jours
4mm	17 mois
8mm	7 ans

Tableau III.2 : Temps de vieillissement nécessaire pour arriver à saturation. Cas de l'immersion à 40°C.

Le temps pour atteindre un même niveau de prise de poids en eau augmente de manière exponentielle avec l'épaisseur de diffusion. On comprend alors l'intérêt de représenter les courbes d'absorption avec $t^{1/2}/e$ en abscisse (exemple de la figure III.6) . Les courbes sont ainsi superposées et on s'affranchit de l'effet d'épaisseur.

III.2.3 MODÈLE DE DIFFUSION POUR LE CAS DE L'IMMERSION

La cinétique d'absorption n'est pas purement fickienne comme dans le cas de l'humidité relative, dans la mesure il n'y a pas de palier de saturation, qui est une des hypothèses du modèle de Fick.

On peut cependant appliquer le modèle de Fick, en considérant un pseudo palier, comme évoqué ci-dessus. On considère que l'absorption est fickienne jusqu'à un certain point où des dégradations apparaissent et l'absorption s'accélère. La prise de poids lors de cette deuxième

phase semble linéaire en fonction de $t^{1/2}$. On se propose donc de modifier la loi de Fick classique en ajoutant un terme supplémentaire, de la forme $(cte.t^{0.5})$ qui prenne en compte cette cinétique de dégradation continue et cette prise en eau supplémentaire. On a alors une loi d'absorption du type :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{h^2} (2n+1)^2 t\right) + at^{0.5} \quad (3.1)$$

Ceci nous permet de déterminer le coefficient de diffusion. On trouve $D=2.05e^{-7} \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ pour l'immersion à 40°C, et $D=7.5e^{-7} \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ à 60°C. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées en humidité relative pour les mêmes températures. Ceci tend à confirmer que la vitesse de diffusion dépend uniquement de la température et pas du taux d'humidité du milieu extérieur (eau vapeur ou eau liquide).

III.3 REVERSIBILITE DU PROCESSUS D'ABSORPTION : CINETIQUES DE SECHAGE ET DE REABSORPTION

Afin de savoir si le phénomène d'absorption est réversible, nous avons suivi la cinétique de séchage de plaques préalablement vieilles en humidité relative jusqu'à saturation ou en immersion jusqu'à différents niveaux d'eau absorbée (on ne parle pas de saturation pour le cas de l'immersion car elle n'est pas observée), puis la cinétique de réabsorption pour un deuxième cycle de vieillissement. La même température est considérée pour le vieillissement et le séchage en étuve.

III.3.1 CAS DU VIEILLISSEMENT EN HUMIDITE RELATIVE

Un exemple est donné figure III.8 pour le même matériau UD, soumis à un vieillissement à 60°C-100%HR suivi d'un séchage à 60°C puis d'un 2^e vieillissement à 60°C-100%HR. Il apparaît une cinétique semblable pour les trois étapes. On remarque également que l'échantillon complètement séché revient à sa masse initiale. Le séchage et le deuxième vieillissement semblent un peu plus rapide que la première absorption (écart inférieur à 7%), ce qui peut suggérer un léger endommagement du matériau comme explicité ci-après. Tout de même, cet effet est négligeable par rapport à ce que l'on obtient en immersion et la cinétique demeure fickienne pour ce deuxième vieillissement, ce qui prouve qu'il n'y a pas de dégradation significative.

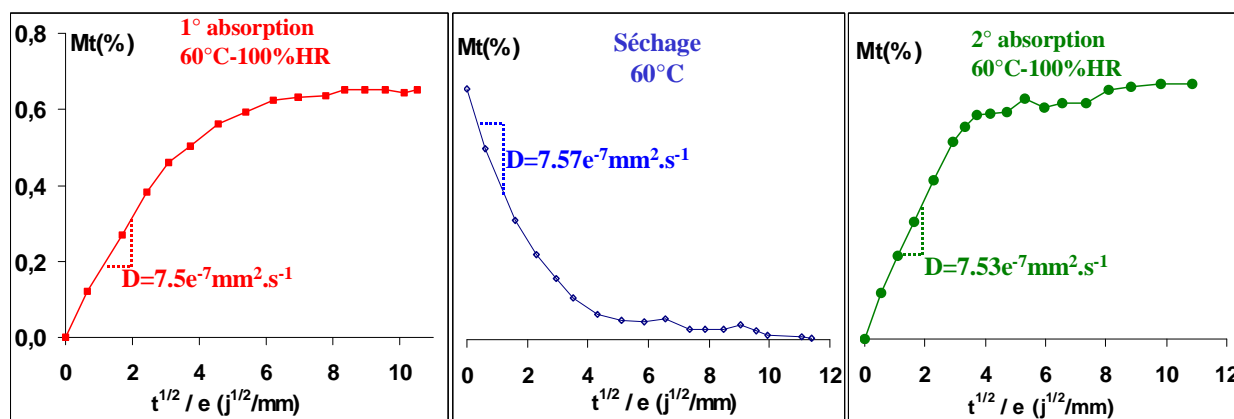


Figure III.8 : Cinétiques de première absorption à 60°C-100% HR, suivie d'un séchage à 60°C et d'une deuxième absorption (mêmes conditions).

III.3.2 CAS DU VIEILLISSEMENT EN IMMERSION

Un exemple est donné figure III.9 pour un vieillissement en immersion à 60°C de 150 jours suivi d'un séchage à 60°C puis d'un deuxième vieillissement en immersion à 60°C.

Sur le graphique de droite, une comparaison est faite entre le premier et le deuxième cycle d'immersion.

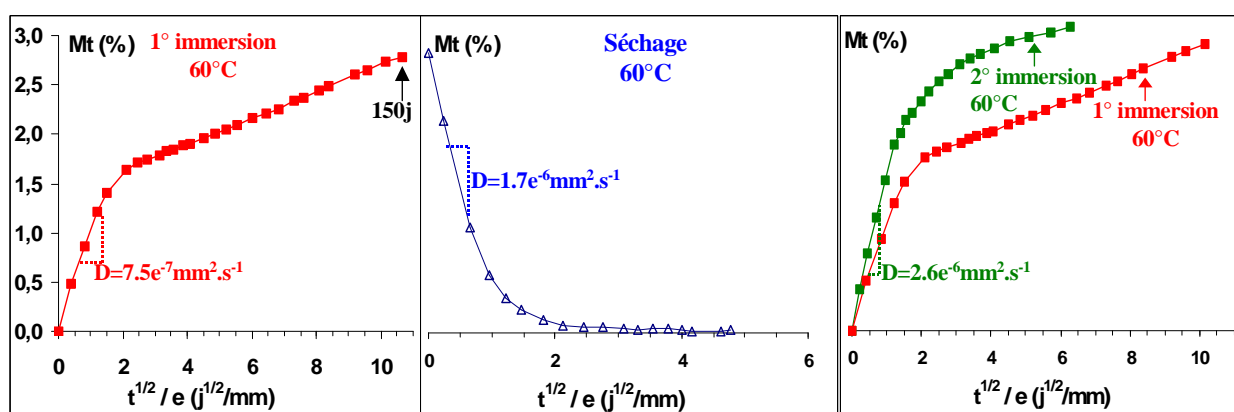


Figure III.9 : Cinétiques de première immersion à 60°C, suivie d'un séchage à 60°C et d'une deuxième immersion (mêmes conditions).

On remarque qu'après séchage, on retrouve environ la masse initiale ce qui exclut le phénomène de lessivage qui impliquerait une perte de matière et donc une masse après séchage inférieure à la masse initiale. De plus, le séchage est plus rapide que l'absorption (entre 30% et 40% plus élevé) et la deuxième absorption est plus rapide que la première. Contrairement au cas de l'humidité relative où ce phénomène est peu marqué, on a ici pour le cas de l'immersion un phénomène non négligeable. Ceci peut être révélateur de dégradations du matériau, c'est à dire des décohésions fibre-matrice, créations de défauts au sein de la résine, évolution de propriétés de la résine

(plastification). Ces différents types d'évolutions sont décrits dans la partie bibliographique du chapitre I. On comprend alors facilement que des défauts créés représentent un volume libre plus important et favorisent le déplacement des molécules d'eau qui tendent à pénétrer dans le matériau, ce qui accélère ainsi la prise de poids. De cette manière, l'interface fibre/matrice peut représenter un chemin de diffusion d'eau privilégié, d'autant plus si elle se dégrade. Ces effets non réversibles qui interviennent pendant la première absorption semblent accélérer les phénomènes de réabsorption ultérieurs. Ils ont été étudiés notamment par A. M. Bruneaux ou Weitsman [Bruneaux, 2004 ; Weitsman, 2002]. Ils observent également que la cinétique est plus rapide lors de la réabsorption que lors de la première absorption, comme expliqué en détail dans le paragraphe I.1.6 du chapitre I.

Ces essais ne sont cependant pas suffisants pour déterminer de manière certaine l'origine exacte des dégradations. Est-ce plutôt la résine ou l'interface fibre-matrice qui est endommagée ?, a-t-on plutôt un vieillissement physique ou chimique ?. Des essais complémentaires réalisés en parallèle (essais mécaniques, essais de DMTA) doivent permettre d'apporter des réponses plus précises. Cela est discuté dans le chapitre IV suivant.

III.4 CINÉTIQUES D'ABSORPTION D'EAU DES SÉQUENCES STRATIFIÉES

Le suivi de l'absorption d'eau par pesée a également été réalisé sur les séquences $0_2/90_n/0_2$, afin de connaître l'influence de la séquence d'empilement sur la cinétique d'absorption. La comparaison a été menée sur une seule condition de vieillissement, à 60°C -100%HR. Les courbes expérimentales pour le matériau tissé unidirectionnel (UD) et les séquences stratifiées $0_2/90_n/0_2$ sont représentées figure III.10.

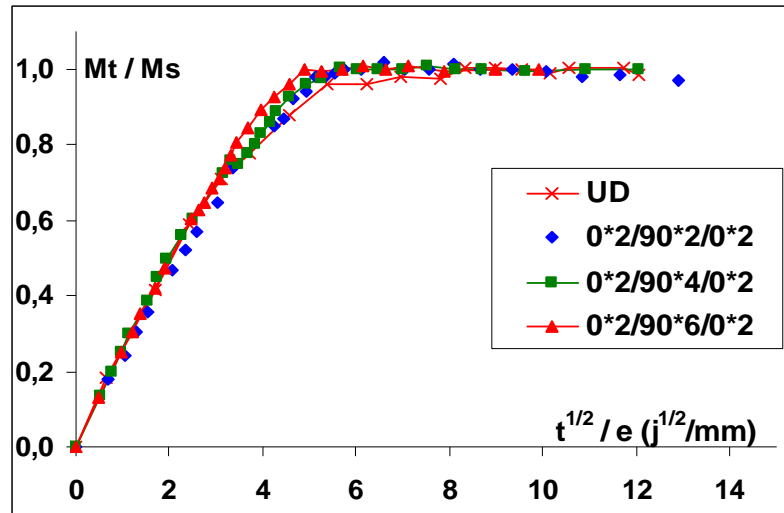


Figure III.10 : Courbes d'absorption expérimentales à 60°C-100%HR. Comparaison entre matériau unidirectionnel (UD) et stratifié $0_2/90_n/0_2$. M_t et M_s : prises de poids au temps t et à saturation.

Il n'apparaît pas de différence significative entre les différents empilements. Ceci est assez logique dans la mesure où dans tous les cas, la diffusion préférentielle (à partir des deux faces les plus importantes) se fait perpendiculairement aux fibres. On est donc dans la même configuration, avec une diffusion approximativement unidirectionnelle et perpendiculaire aux fibres.

III.5 CINÉTIQUES D'ABSORPTION D'EAU DE MATÉRIAU PREALABLEMENT FISSURÉ

Nous avons cherché à analyser l'influence d'un endommagement créé mécaniquement au sein du matériau (par la création de fissures) sur la cinétique d'absorption d'eau. Les détails concernant ce mode d'endommagement sont présentés dans le chapitre I et les résultats à ce sujet dans le chapitre IV. Des stratifiés $0_2/90_n/0_2$ sont sollicités jusqu'à un chargement de 350MPa suivi d'une décharge complète. Un réseau uniforme et parallèle de fissures au sein du pli à 90° est ainsi créé, avec une densité d'environ 2 fissures/mm, proche du seuil de saturation. Après retour à charge nulle, l'endommagement créé est encore présent même si les fissures se referment. La cinétique d'absorption d'eau de ces éprouvettes endommagées est alors déterminée, pour deux exemples de conditions, les plus sévères : humidité relative à 60°C–100%HR (figure III.11) et immersion à 60°C (figure III.12). La comparaison entre le matériau initialement sain et celui initialement fissuré est faite pour ces deux exemples.

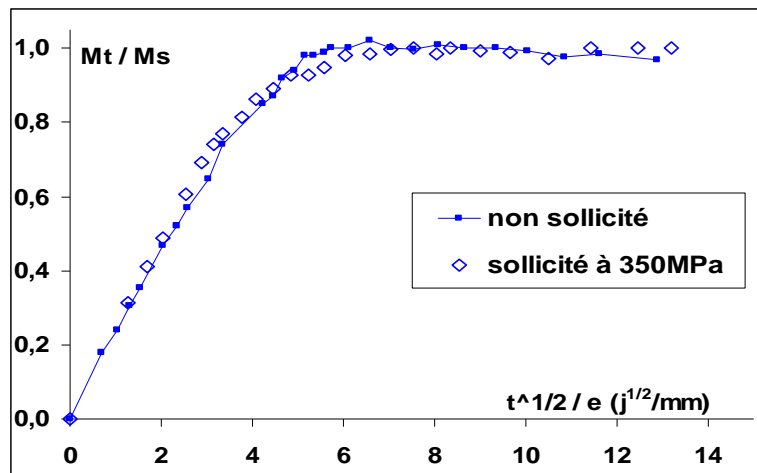


Figure III.11 : Courbes d'absorption à 60°C-100%HR ; Comparaison entre stratifiés $O_2/90_2/O_2$ initialement sain (non sollicité) et initialement fissuré (sollicité en traction jusqu'à 350MPa).

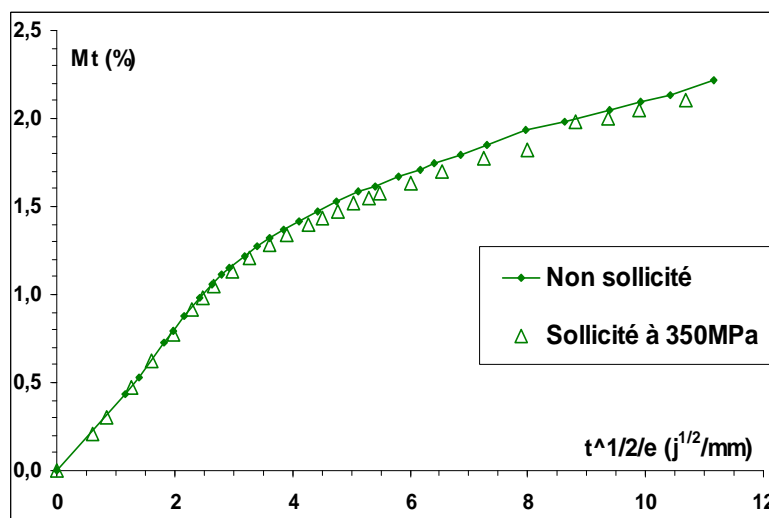


Figure III.12 : Courbes d'absorption en immersion à 60°C ; Comparaison entre stratifiés $O_2/90_4/O_2$ initialement sain (non sollicité) et initialement fissuré (sollicité en traction jusqu'à 350MPa).

Il n'apparaît pas de différence significative entre les deux configurations. L'endommagement induit par le chargement mécanique n'entraîne pas une accélération de l'absorption d'eau, aussi bien en humidité relative qu'en immersion. On aurait intuitivement pu imaginer que des fissures créées par la sollicitation mécanique représentent un volume libre plus important et des chemins préférentiels pour l'eau. Il se peut qu'à l'issue du retour à charge nulle, les fissures se referment complètement et ne représentent plus des espaces libres pour l'eau, ou alors cet effet est négligeable et ne peut pas être détecté par cette mesure globale de prise de poids qui ne distingue pas l'eau dans la résine de celle éventuellement dans les fissures.

III.6 CINÉTIQUES DE SÉCHAGE DE MATÉRIAU PRÉALABLEMENT FISSURE

De la même manière que précédemment, nous avons cherché à analyser l'influence d'un endommagement créé mécaniquement au sein du matériau (par la création de fissures) sur la cinétique de séchage cette fois-ci. Un stratifié $O_2/90_2/O_2$ est vieilli en immersion à 60°C pendant 40 jours puis sollicité jusqu'à un chargement de 350MPa suivi d'une décharge complète. Un endommagement est ainsi créé, avec une densité d'environ 2 fissures/mm, proche du seuil de saturation. Le matériau est alors séché à 60°C . La cinétique de séchage du matériau endommagé est alors déterminée. La comparaison entre celui-ci et un matériau témoin ayant subi le même cycle de vieillissement (immersion puis séchage), mais pas de sollicitation mécanique, est faite figure III.13.

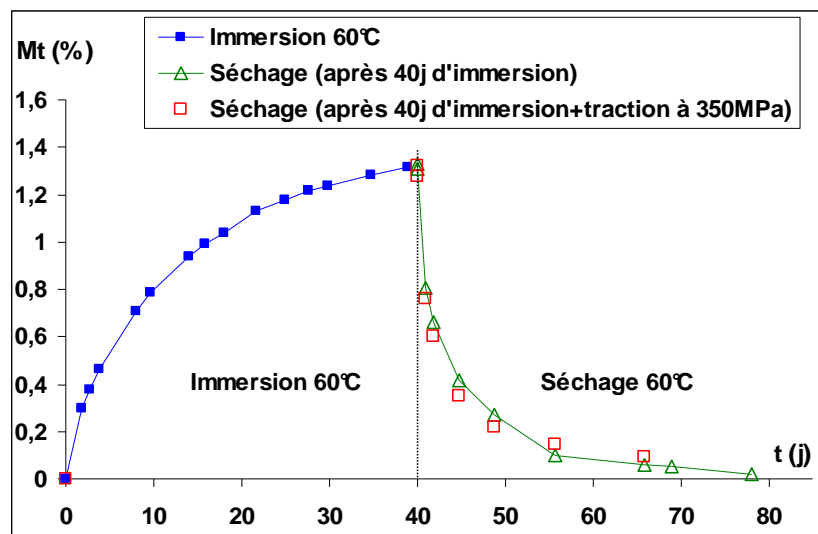


Figure III.13 : Cinétiques de séchage à 60°C suite à une immersion de 40j à 60°C , pour un stratifié $O_2/90_2/O_2$. Comparaison entre matériau non sollicité mécaniquement (Δ) et matériau sollicité en traction à 350MPa juste avant séchage (\square).

Il n'apparaît pas de différence significative entre les deux configurations. De même que la présence de fissures ne permet pas d'accélérer l'absorption d'eau, comme vu dans le paragraphe précédent, elle n'induit pas non plus d'accélération de la cinétique de séchage.

III.7 CINÉTIQUES D'ABSORPTION DE MATÉRIAU SOUS CHARGE (PREALABLEMENT FISSURE)

A l'issue des constatations précédentes, nous avons tenté alors de maintenir les fissures ouvertes lors du vieillissement. Le même type de mesure que ci-dessus (paragraphe III.5) est donc réalisé, mais cette fois-ci, le matériau est maintenu sous charge pendant le vieillissement (par l'application d'une charge de traction), afin de maintenir les fissures ouvertes, fissures qui sont préalablement créées lors d'une sollicitation de traction.

Le même protocole que celui décrit dans la partie ci-dessus est suivi pour créer un réseau de fissures. Un montage plus petit et adapté à la taille des enceintes de vieillissement est ensuite utilisé pour maintenir l'éprouvette sous charge. La charge appliquée est limitée par la résistance du fond de l'enceinte. On applique une charge de traction de 7.5 dN, soit une contrainte de 12.25 MPa. La cinétique d'absorption d'eau de l'éprouvette endommagée est alors déterminée en immersion à 60°C. La comparaison entre le matériau initialement sain et celui initialement fissuré est faite figure III.14.

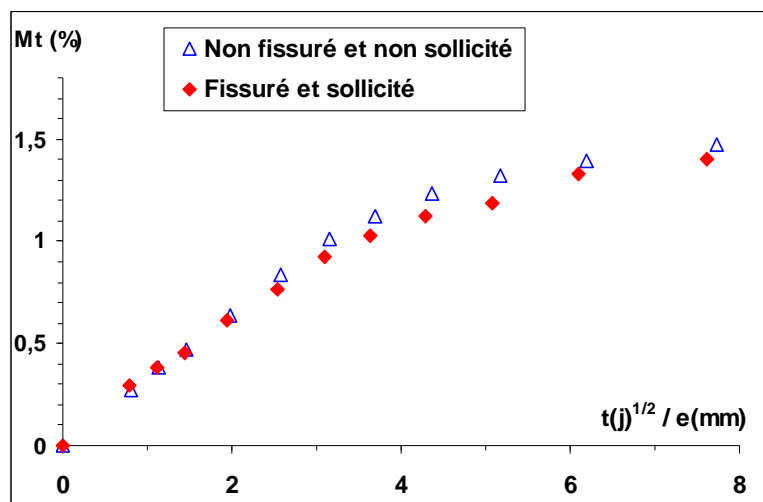


Figure III.14 : Cinétiques d'absorption d'eau en immersion à 60°C pour un stratifié O₂/90O₂/O₂. Comparaison entre matériau non fissuré et non sollicité mécaniquement (Δ) et matériau préalablement fissuré (sollicité en traction à 350MPa) et maintenu sous charge pendant vieillissement (\blacklozenge).

Il n'apparaît pas de différence significative entre les deux configurations. La présence de fissures au sein du matériau, même maintenues ouvertes lors du vieillissement, ne semble pas suffisante pour permettre une accélération de l'absorption d'eau. Même si ces fissures se situent dans les plis internes de la structure (plis à 90°), les mesures ont été réalisées suffisamment longtemps pour

que l'eau atteigne cette zone fissurée et que par conséquent la cinétique d'absorption soit accélérée.

III.8 MESURES DE GONFLEMENT

En complément de la détermination des cinétiques d'absorption, nous avons cherché à mesurer l'effet de l'eau sur le gonflement du matériau. Certaines des plaques minces utilisées pour les pesées ont donc été en même temps mesurées à différentes échéances de vieillissement. Le gonflement du matériau est donc estimé par différence entre les dimensions du matériau vieilli et celles du matériau sec.

Les mesures expérimentales de l'augmentation relative de volume ont été réalisées pour le matériau composite unidirectionnel vieilli en immersion à 60°C. Les résultats obtenus sont présentés figure III.15. Le gonflement en milieu vapeur n'a pas été analysé, car on souhaitait tester avant tout les conditions les plus sévères, en l'occurrence en immersion.

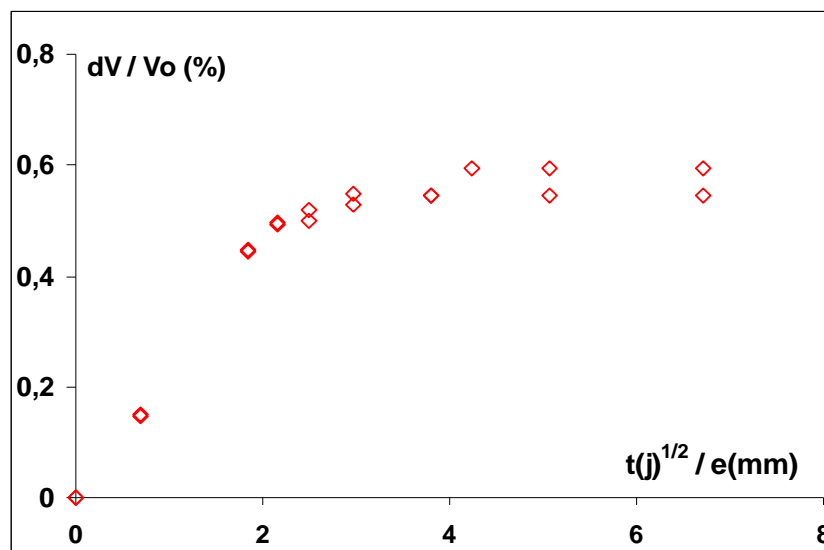


Figure III.15 : Evolution, au cours du temps de vieillissement, de variation dimensionnelle (de volume) de matériau composite unidirectionnel vieilli en immersion à 60°C.

Pour les temps courts de vieillissement, le volume augmente rapidement pour atteindre un plateau proche de 0.6%.

Nous avons alors comparé le gonflement théorique du matériau calculé à partir du volume correspondant à la masse d'eau absorbée (dV_m/V_o) et le gonflement réel mesuré (dV/V_o) tel que

représenté dans la figure précédente. La comparaison est représentée figure III.16. Nous observons que le gonflement réel (losange et courbe de tendance) est toujours inférieur au gonflement théorique (droite). Ainsi, dans les premiers temps d'immersion, une certaine quantité d'eau peut pénétrer dans le réseau sans provoquer de changement notable de dimensions de celui-ci. Ensuite, le volume réel de l'échantillon augmente plus rapidement. Enfin, pour $dV_m/V_o > 1.7\%$, le gonflement semble maximal et malgré l'augmentation de la masse d'eau présente dans le réseau, celui-ci ne se dilate plus. Ces constatations correspondent tout à fait à celles faites par S. Popineau [Popineau, 2005].

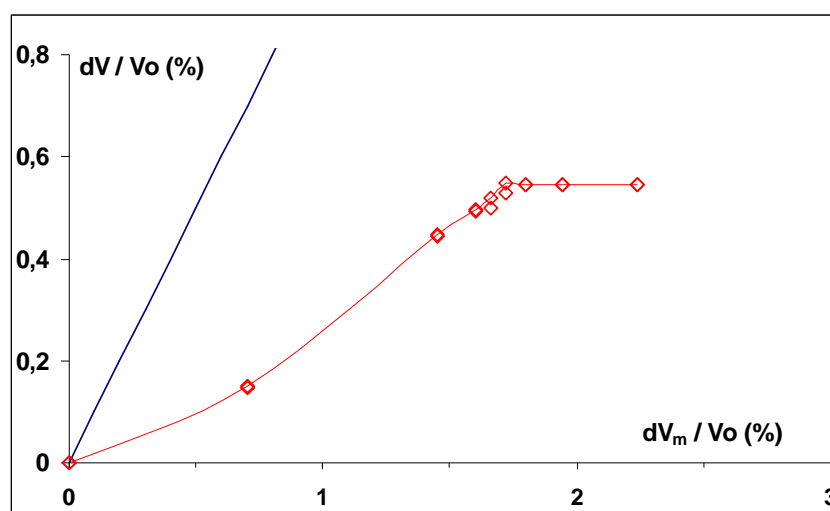


Figure III.16 : Comparaison entre gonflement théorique (dV_m/V_o) et gonflement expérimental (dV/V_o), pour le matériau composite unidirectionnel vieilli en immersion à 60°C.

La corrélation de ces observations avec notamment l'évolution des propriétés mécaniques est faite dans la partie discussion à la fin du chapitre IV.

III.9 CONCLUSIONS

Ce chapitre a donc permis de cerner le problème de diffusion d'eau au sein de notre matériau. Les conclusions et points importants à retenir sont donnés dans le bilan des essais expérimentaux à la fin de la deuxième partie.

Ces mesures d'absorption, réalisées pour quelques conditions particulières de vieillissement, ont permis d'établir des relations entre les paramètres de diffusion et la température ou le taux d'humidité. Ces relations doivent donc maintenant permettre d'estimer les paramètres de diffusion pour d'autres conditions de vieillissement et servir ainsi de base aux calculs par éléments

finis. Comme nous le verrons dans la troisième partie, il est en effet possible, à partir de cette base de données expérimentale, de réaliser un calcul de diffusion et prévoir les cinétiques d'absorption d'eau, pour n'importe quelle température et taux d'humidité du milieu environnant.

La suite du travail expérimental, connaissant les cinétiques d'absorption d'eau, est d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques du matériau au cours du vieillissement, ainsi qu'au cours de sollicitations mécaniques pouvant créer de l'endommagement par fissuration. C'est ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT ET DE LA FISSURATION SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE

IV.1 CARACTERISATION DU MATERIAU NON VIEILLI.....	90
IV.1.1 Propriétés mécaniques	90
IV.1.2 Essais de DMTA : Etat de réticulation du matériau avant vieillissement.....	93
IV.2 EVOLUTION DES PROPRIETES THERMO-MECANQUES AVEC LE VIEILLISSEMENT	95
IV.2.1 Evolution des propriétés mécaniques	95
IV.2.2 Evolution des propriétés mécaniques après vieillissement puis séchage	99
IV.2.3 Evolution des parametre de viscosité et plasticite.....	102
IV.2.4 Evolution de Tg au cours du vieillissement.....	102
IV.2.6 évolution de Tg après vieillissement puis séchage.....	105
IV.2.7 Observations microscopique au MEB au cours du vieillissement.....	105
IV.2.8 Bilan des essais mécaniques sur matériau vieilli	106
IV.3 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES AVEC LA FISSURATION (MATERIAU NON VIEILLI)	
.....	108
IV.3.1 Caractéristiques de la fissuration.....	108
IV.3.2 Cinétiques d'endommagement.....	111
IV.3.3 Evolutions de rigidité	113
IV.4 COUPLAGE VIEILLISSEMENT / ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION.....	116
IV.4.1 Cinétique d'endommagement d'un matériau préalablement vieilli.....	116
IV.4.2 Cinétique d'absorption d'eau d'un matériau préalablement fissuré	117
IV.5 BILAN DES ESSAIS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.....	119

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT ET DE LA FISSURATION SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE

L'objet de cette partie est double : déterminer les mécanismes physico-chimiques intervenant au cours du vieillissement et établir l'influence, couplée ou non, du vieillissement et de l'endommagement par fissuration sur le comportement mécanique du matériau. L'objectif est de choisir ensuite au mieux les paramètres pertinents caractérisant l'état vieilli et/ou endommagé pour établir un lien entre l'état de diffusion d'eau, l'évolution des propriétés mécaniques et d'éventuelles modifications des propriétés physico-chimiques. Le choix de ces paramètres constitue une étape essentielle dans la prise en compte des phénomènes couplés dans le modèle numérique développé.

Nous tentons tout d'abord d'identifier séparément les évolutions de propriétés dues aux deux composantes, vieillissement humide et endommagement par fissuration. Puis différents essais permettent d'analyser le couplage entre ces deux phénomènes. Nous avons étudié un seul type d'endommagement d'origine mécanique dans cette étude, à savoir la fissuration intralaminare, décrit plus en détail dans le chapitre I. Nous n'avons pas étudié par exemple le délaminage qui fait l'objet d'une autre étude complémentaire de celle-ci [Duplessis Kergomard, 2006].

Les différentes caractéristiques des essais mécaniques réalisés pour cette partie sont décrits en détail dans le chapitre II de la première partie.

IV.1 CARACTERISATION DU MATERIAU NON VIEILLI

IV.1.1 PROPRIETES MECANQUES

IV.1.1.a Propriétés élastiques du pli élémentaire

Plusieurs essais de traction sont nécessaires pour déterminer les différents modules d'élasticité du pli élémentaire d'un composite à fibres continues tel que celui de cette étude.

Le module d'Young E_{11} , ou module d'élasticité longitudinal, noté E_1 par la suite, et le coefficient de poisson ν_{12} sont mesurés par un essai de traction monotone sur un unidirectionnel $[0^\circ]_4$, noté 0° par la suite (figure IV.1).

Le module d'élasticité transversal E_{22} , noté E_2 par la suite, est mesuré par un essai de traction monotone sur un unidirectionnel $[90^\circ]_4$, noté 90° par la suite (figure IV.2).

Le module de cisaillement G_{12} , noté G par la suite, est mesuré par un essai de traction monotone sur un unidirectionnel $[45^\circ]_4$, noté 45° par la suite (figure IV.3). On a G tel que :

$$G = \frac{\sigma_L}{2(\varepsilon_L - \varepsilon_T)} \quad (4.1)$$

avec ε_L : déformation longitudinale, ε_T : déformation transversale et σ_L : contrainte appliquée.

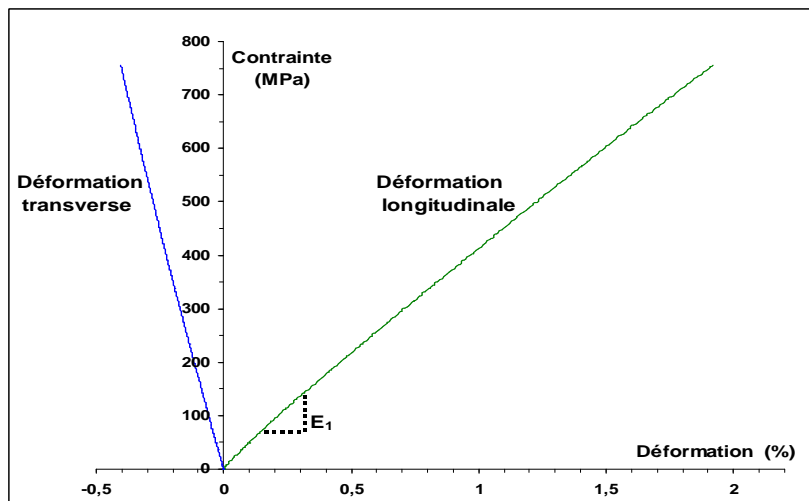


Figure IV.1 : Mesure du module E_1 à partir d'un essai de traction sur unidirectionnel 0° .

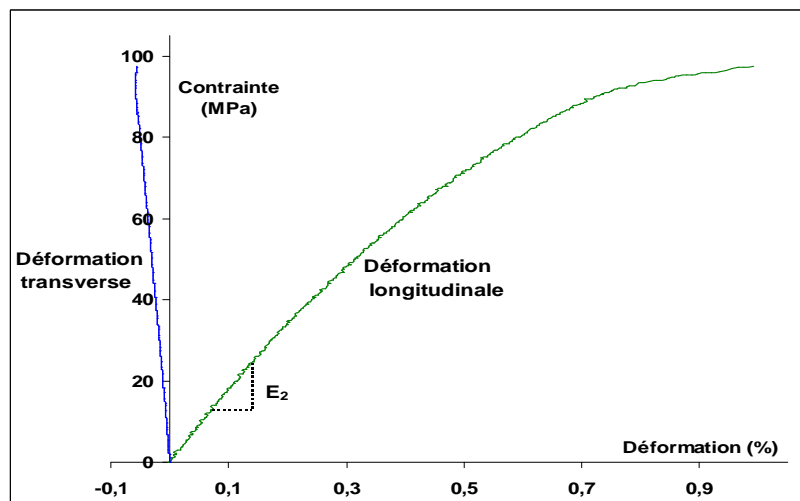


Figure IV.2 : Mesure du module E_2 à partir d'un essai de traction sur unidirectionnel 90° .

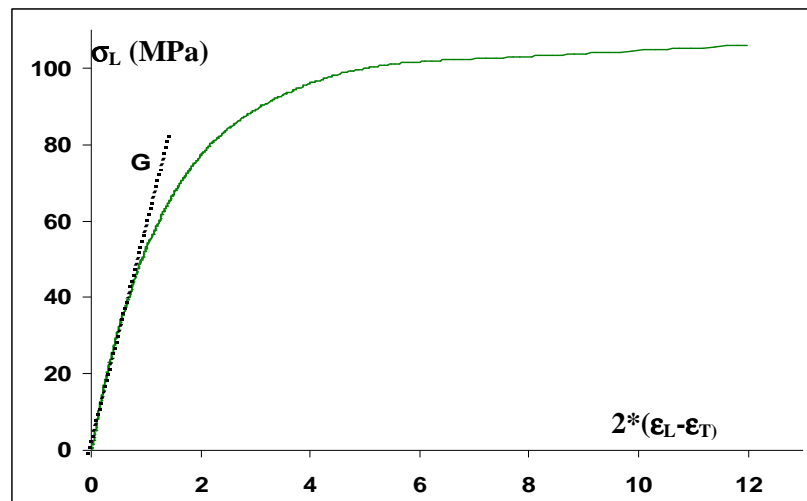


Figure IV.3 : Mesure du module de cisaillement G à partir d'un essai de traction sur unidirectionnel 45° .

Cinq essais ont été réalisés pour chaque orientation. Les propriétés élastiques du matériau UD sont récapitulées dans le tableau IV.1 et les propriétés à rupture dans le tableau IV.2.

Propriétés élastiques	
E_1 (GPa)	39 ± 0.4
E_2 (GPa)	17 ± 1
G (GPa)	6.75 ± 0.3
ν_{12}	0.3 ± 0.02

Tableau IV.1 : Propriétés élastiques du matériau unidirectionnel non vieilli.

	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation longitudinale à rupture (%)
Traction 0°	757 ± 15	1.96 ± 0.03
Traction 90°	99.2 ± 6	1.5 ± 0.2
Traction 45°	102.5 ± 3	4 ± 0.4

Tableau IV.2 : Propriétés à rupture du matériau unidirectionnel non vieilli.

IV.1.1.b Essais de charge-décharge

Des cycles de charge-décharge ont été menés sur le matériau sain, pour les deux orientations 90° et 45° , afin de distinguer les différentes composantes du comportement mécanique (élasticité, plasticité, viscosité...). Le détail des cycles réalisés est donné dans le chapitre II.

Un exemple est donné figure IV.4, où sont représentés les deux premiers cycles successifs de charge-décharge pour un matériau sain avec les fibres à 45° de l'axe de sollicitation. C'est un zoom sur le début des courbes, dans la partie élastique.

On remarque d'une part que le module est le même à chaque charge ce qui montre l'absence d'endommagement. De plus, le comportement viscoélastique plastique de ce matériau est mis en évidence.

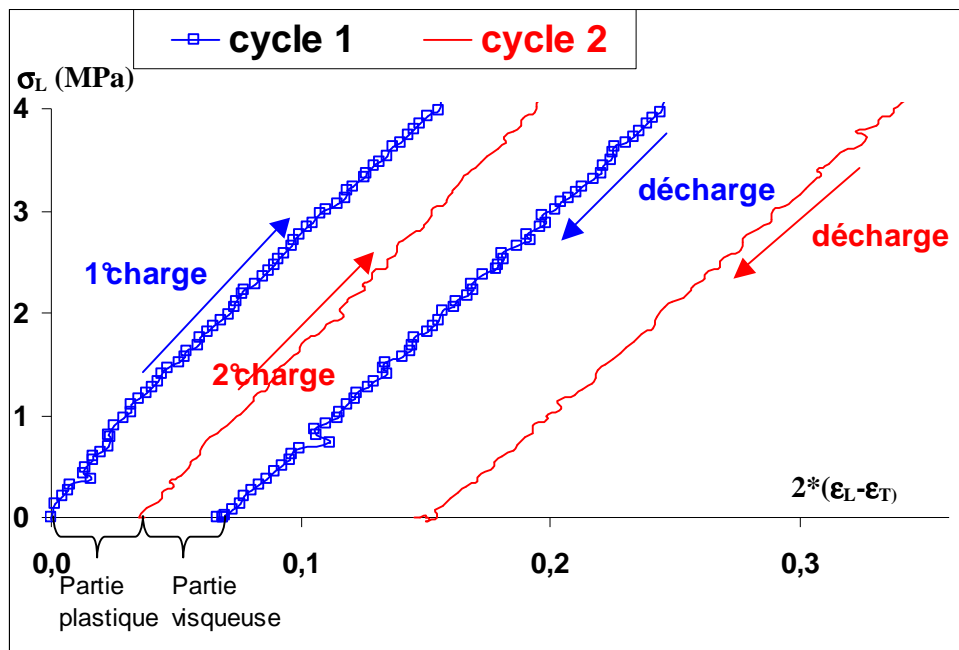


Figure IV.4 : Cycles de charge-décharge pour le matériau brut [45°]. Zoom sur le début des courbes (entre 0 et 4MPa) pour les deux premiers cycles.

IV.1.2 ESSAIS DE DMTA : ETAT DE RETICULATION DU MATERIAU AVANT VIEILLISSEMENT

Cette technique, dont le principe est décrit dans le chapitre II, doit permettre de connaître l'état de réticulation du matériau initial et de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse T_g au cours du vieillissement. La T_g est une caractéristique importante des polymères amorphes et représente la transition entre le domaine vitreux et le domaine caoutchoutique du matériau. Elle dépend de facteurs comme la rigidité du squelette, la masse moléculaire ou le taux de réticulation qui influent sur la mobilité moléculaire. Plusieurs études, décrites plus en détail dans

le chapitre I, ont ainsi révélé un phénomène de post-réticulation après traitement thermique qui se manifeste par une augmentation de T_g [Ghorbel, 1990 ; Schieffer, 2002].

La figure IV.5 montre les spectres obtenus (Tangente de l'angle de perte en fonction de la température) pour le matériau à réception et pour le même matériau auquel on fait subir un traitement thermique de 5 heures à 110°C. Un deuxième cycle de DMTA sur ce dernier donne le même spectre. On observe donc une augmentation très nette de T_g de 20°C après ce traitement thermique. Les conditions de température de ce traitement ont été choisies en rapport avec des études précédentes et les données du fournisseur [Dubois, 2003 ; Hunstman, 2003]. On montre ainsi que le matériau à réception n'est pas totalement réticulé et que le traitement thermique proposé permet d'obtenir une réticulation maximale puisque aucune évolution de T_g n'est observée après un deuxième cycle successif.

Le traitement thermique de 5h à 110°C a donc été validé par ces mesures. Il a été appliqué à tous les échantillons pour mesures de DMTA, pour les mesures de cinétiques d'absorption d'eau et toutes les éprouvettes pour essais mécaniques de traction. Le nouvel état de référence est donc pour toute l'étude le matériau ayant subi ce traitement. Ainsi toute évolution du réseau moléculaire au cours du vieillissement est due à l'humidité et pas à la température. On a donc :

$$T_g (\text{matériau non vieilli}) = 138^\circ\text{C}$$

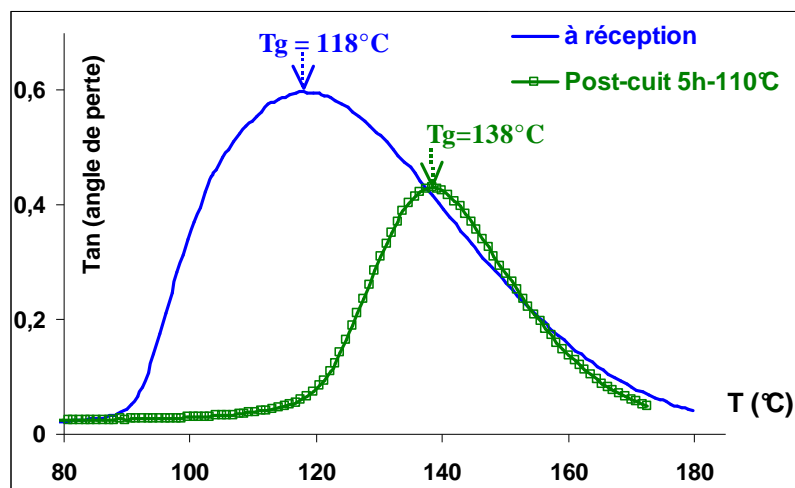


Figure IV.5 : Evolution du pic de transition vitreuse après traitement thermique de 5h à 110°C (essais de DMTA).

IV.2 EVOLUTION DES PROPRIETES THERMO-MECANQUES AVEC LE VIEILLISSEMENT

IV.2.1 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES

Dans cette partie, on cherche à déterminer et quantifier les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques. Le vieillissement de la fibre et de son ensimage est négligé. Certaines études mentionnent une certaine dégradation des fibres due à l'humidité (voir paragraphe I.2.4 du chapitre I) [Cognard, 1989 ; Ishai, 1977]. Cependant, la plupart des études considèrent cette dégradation comme négligeable, notamment par rapport à la dégradation de la matrice et de l'interface. C'est pourquoi nous n'avons pas étudié l'évolution des propriétés pour l'empilement 0° qui dépendent essentiellement des propriétés de la fibre. On considère que le module E_1 n'évolue pas au cours du vieillissement. Les deux seules séquences 90° et 45° sont donc testées pour les échantillons vieillis. Les mêmes types d'essais de traction que sur matériau non vieilli sont réalisés sur éprouvettes unidirectionnelles saturées en eau à différentes températures et différents taux d'humidité (même conditions que celles étudiées en gravimétrie). La justification du choix de réaliser des essais sur éprouvettes saturées en eau est donnée dans le chapitre V, lors de la présentation de la démarche du calcul couplé.

La contrainte à rupture σ_r , le module transversal E_2 (pour les éprouvettes 90°) et le module de cisaillement G (pour les éprouvettes 45°) sont déterminés pour chaque essai. La synthèse des valeurs trouvées est donnée dans les figures IV.6 et IV.7, ce qui permet d'analyser l'influence du taux d'humidité absorbée sur l'évolution de ces paramètres.

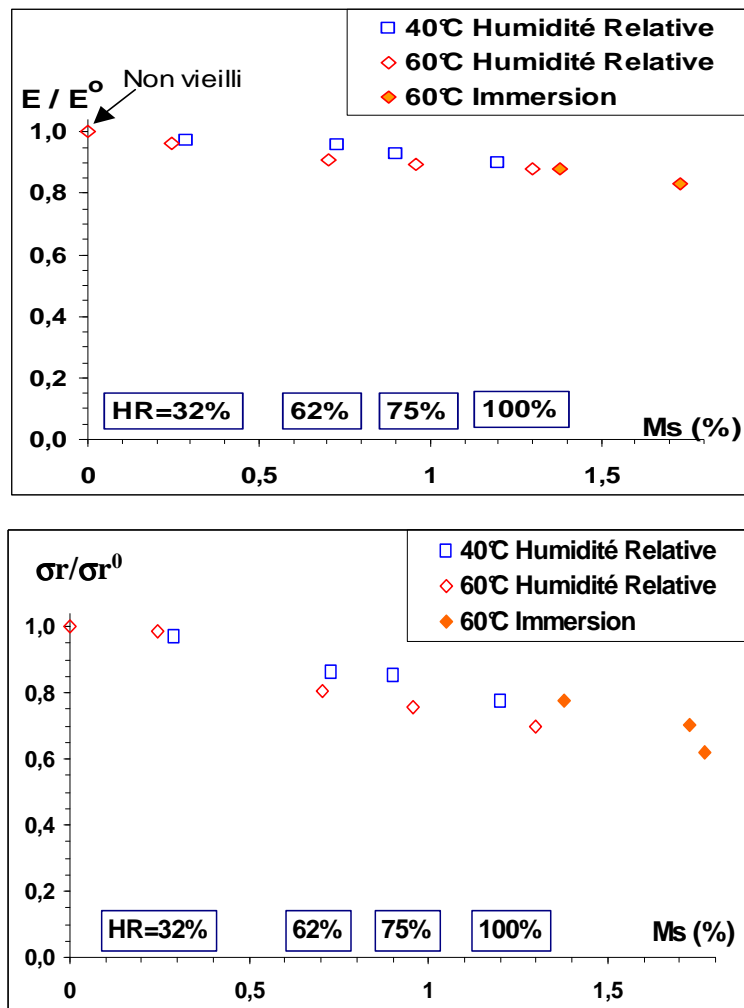


Figure IV.6 : Essais sur éprouvette 90°. Variation de module transversal E (figure du haut) et contrainte à rupture σ_r (bas) en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (M_s).
 E^0 et σ_r^0 module transversal et contrainte à rupture du matériau non vieilli.

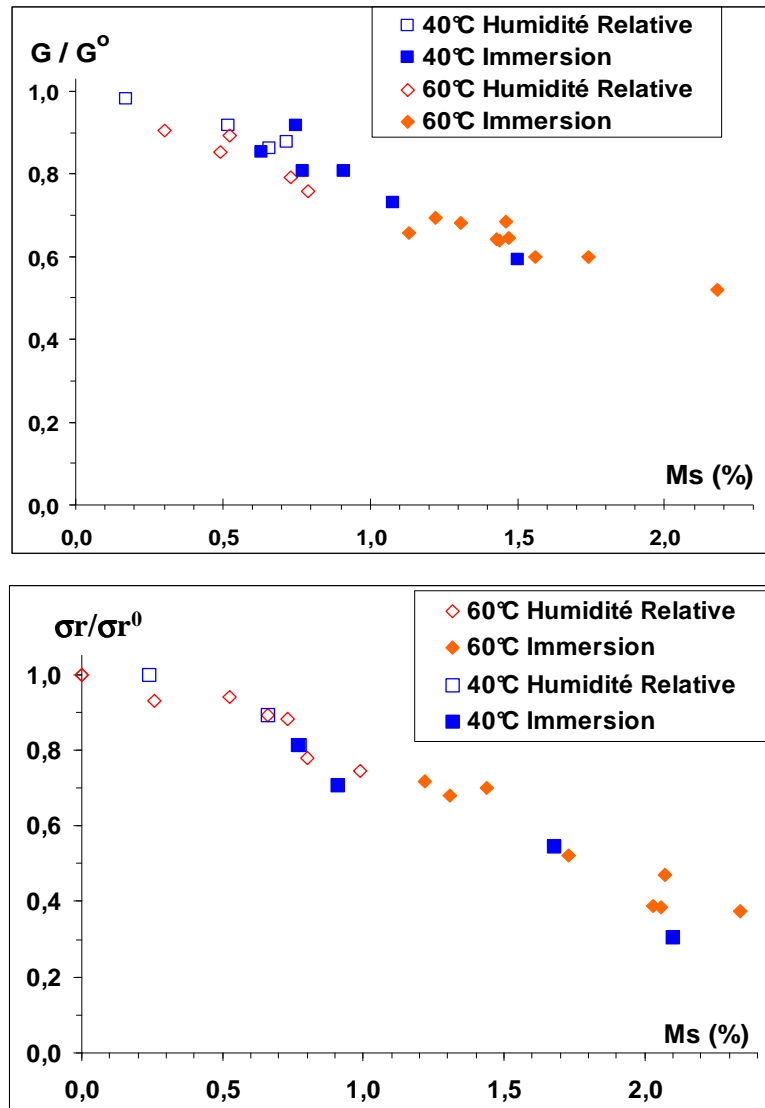


Figure IV.7 : Essais sur éprouvette 45°. Variation de module de cisaillement G (figure du haut) et contrainte à rupture σ_r (bas) en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (M_s).
 G^0 et σ_r^0 module et contrainte à rupture du matériau non vieilli.

De manière générale, une baisse importante des propriétés mécaniques est observée pour toutes les conditions d'humidité, d'autant plus importante que la masse d'eau absorbée est élevée. Quelques remarques supplémentaires pour chaque orientation :

Pour les éprouvettes 90° (figure IV.6) :

E et σ_r diminuent linéairement avec la quantité d'eau absorbée, ceci pour les deux températures. La baisse de propriétés est à peu près la même à 40°C et à 60°C. La baisse de module transversal E atteint 13% pour le taux d'humidité relative le plus élevé ($HR=100\%$) et 18% au plus haut

niveau d'immersion testé ($M=1.73\%$ à 173 jours de vieillissement). La baisse de contrainte à rupture atteint 30% pour $HR=100\%$ et 38% pour $M=1.73\%$.

Pour les éprouvettes 45° (figure IV.7) :

Les mêmes conclusions que pour les essais à 90° peuvent être faites. G et σ_r diminuent linéairement avec la quantité d'eau absorbée, ceci pour les deux températures. Les chutes de propriétés semblent tout de même plus importantes que sur éprouvettes 90°. G diminue de 24% pour $M_s=1.3\%$ (niveau de saturation à 100%HR) et de 48% pour $M=2.2\%$ (niveau d'absorption pour 218j d'immersion). La chute du niveau de contrainte à rupture est encore plus importante et peut atteindre 70% en immersion.

Remarque : changement d'aspect du matériau

Au niveau des changements du matériau visibles à l'œil nu, nous avons observé au cours du vieillissement un changement de couleur comme le montrent les photos de la figure IV.8 (immersion à 60°C). La résine est initialement transparente et jaune pâle, et on observe un brunissement de plus en plus accentué avec le temps d'immersion. Ce phénomène semble être uniquement la conséquence du vieillissement thermique puisqu'il se produit de la même façon lors d'un séjour prolongé dans un four en absence d'humidité [Dewimille, 1981].

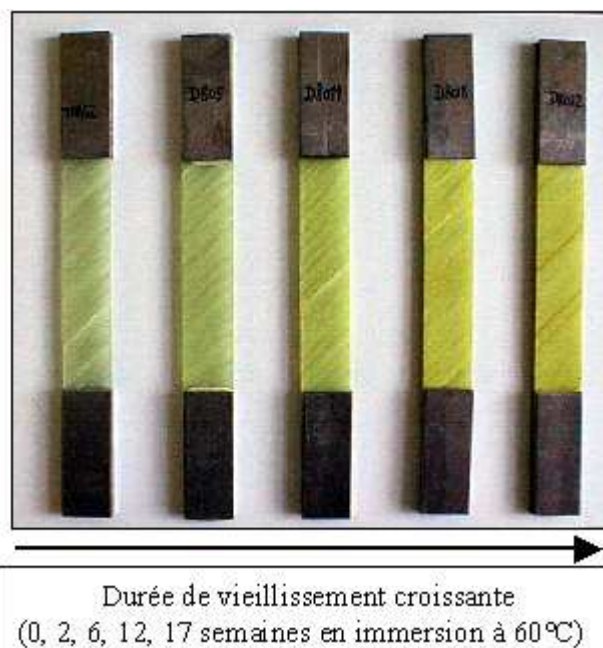


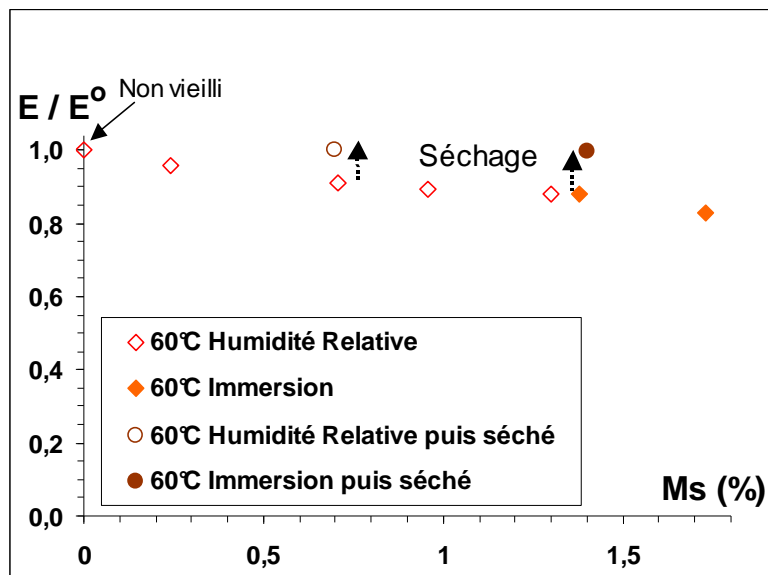
Figure IV.8 : Evolution de l'aspect visuel du matériau au cours du vieillissement (immersion à 60°C).

IV.2.2 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES APRES VIEILLISSEMENT PUIS SECHAGE

Afin d'étudier la réversibilité des évolutions présentées ci-dessus, des échantillons saturés en eau à différents taux d'humidité ont été totalement séchés et testés suivant la même procédure. Le séchage s'effectue à la même température que celle de vieillissement. Cette procédure a été effectuée seulement sur les échantillons vieillis à 60°C, car ce sont les conditions les plus sévères de vieillissement. Les cinétiques de séchage et conclusions associées ont été abordées dans le chapitre III (paragraphe III.3).

Les résultats sont présentés sur les figure IV.9 (éprouvettes 90°) et IV.10 (éprouvettes 45°). Ce sont les mêmes graphiques que ceux donnant les chutes de propriétés d'échantillons vieillis (figure IV.6 et IV.7) auxquels sont ajoutées les propriétés d'échantillons vieillis puis séchés.

a)



b)

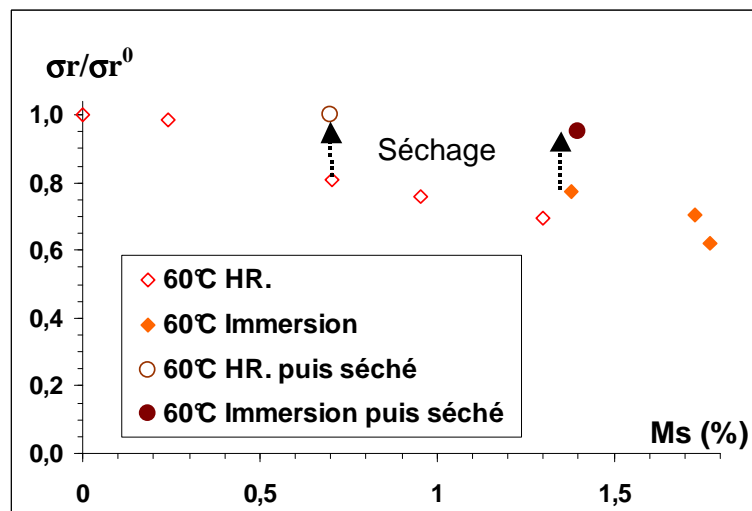
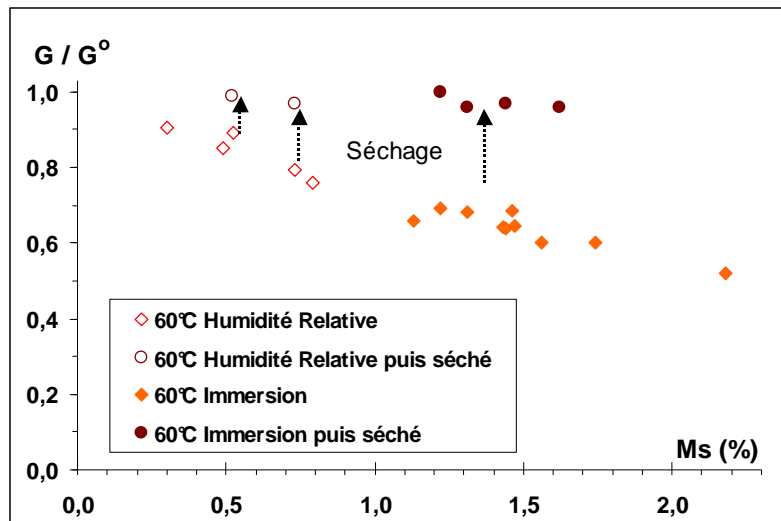


Figure IV.9 : Essais sur éprouvette 90°. Variation de module transversal E (a) et contrainte à rupture σ_r (b) en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (M_s) et après séchage.

E^0 et σ_r^0 module transversal et contrainte à rupture du matériau non vieilli.

a)



b)

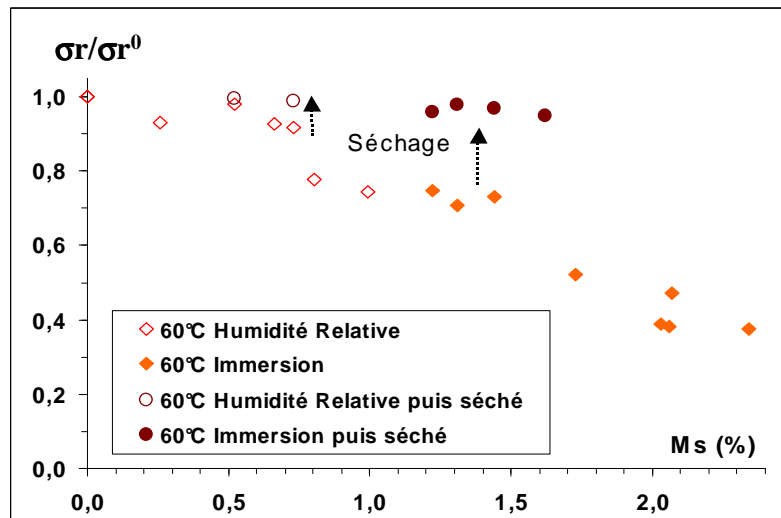


Figure IV.10 : Essais sur éprouvette 45°. Variation de module de cisaillement G (a) et contrainte à rupture σ_r (b) en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (M_s) et après séchage.

G^0 et σ_r^0 module et contrainte à rupture du matériau non vieilli.

Il s'avère que l'on retrouve les propriétés du matériau initial (avant vieillissement) après vieillissement puis séchage (moins de 4% d'écart). Le léger écart observé sur certains essais peut être attribué au séchage qui n'est pas tout à fait complet, notamment après un vieillissement en immersion où la quantité d'eau absorbée est importante. Il peut encore rester une fraction d'eau dans le matériau après séchage qui serait suffisante pour plastifier le réseau. On peut donc conclure qu'à travers ce type d'essai, l'évolution des propriétés observées après vieillissement est réversible, aussi bien en humidité relative qu'en immersion. Le vieillissement ne provoque pas d'endommagement irréversible de notre matériau.

IV.2.3 EVOLUTION DES PARAMETRE DE VISCOSITE ET PLASTICITE

Le même type de cycles mécaniques de charge-décharge que sur matériau sain (voir paragraphe IV.1.1) a été mené sur matériau vieilli.

Concernant le matériau vieilli, il n'apparaît pas de différence significative au niveau de la composante visqueuse et de la déformation plastique, par rapport au matériau non vieilli. Seul le module et la contrainte à rupture diminuent finalement avec l'absorption d'eau. Dans la suite de l'étude, nous nous sommes donc attachés à l'évolution des propriétés élastiques uniquement. Nous ne prendrons pas en compte, dans le modèle notamment, l'évolution des autres composantes. Cela peut bien sûr être différent pour un autre matériau, qui peut présenter une sensibilité autre face à l'humidité. Ceci peut être envisagé par notre modèle numérique, comme nous le verrons dans la partie 3.

IV.2.4 EVOLUTION DE T_g AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Cette partie d'analyse doit permettre de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse T_g au cours du vieillissement. Rappelons que tous les échantillons subissent au préalable une post-cuisson de 5h à 110°C afin d'avoir un état de réticulation maximum. La figure IV.11 présente les spectres obtenus par DMTA pour le matériau sain (après post-cuisson mais non vieilli en humidité) et le matériau saturé en eau pour différentes conditions de vieillissement, mentionnées sur le graphique. Comme explicité précédemment (chapitre III), les échantillons vieillis en immersion ne sont pas véritablement à un état saturé en eau, car ce niveau est dépassé après accélération de l'absorption. C'est pourquoi on doit mentionner la durée de vieillissement, chose qui n'est pas nécessaire pour le cas de l'humidité relative, puisque le niveau saturé suffit à définir l'état du matériau. La synthèse des valeurs de T_g est donnée dans le tableau IV.3 et l'évolution de T_g en fonction de M_s , masse d'eau absorbée à saturation, est représentée sur la figure IV.12. Les valeurs données sont une moyenne de trois mesures, avec un écart inférieur à 1.5%.

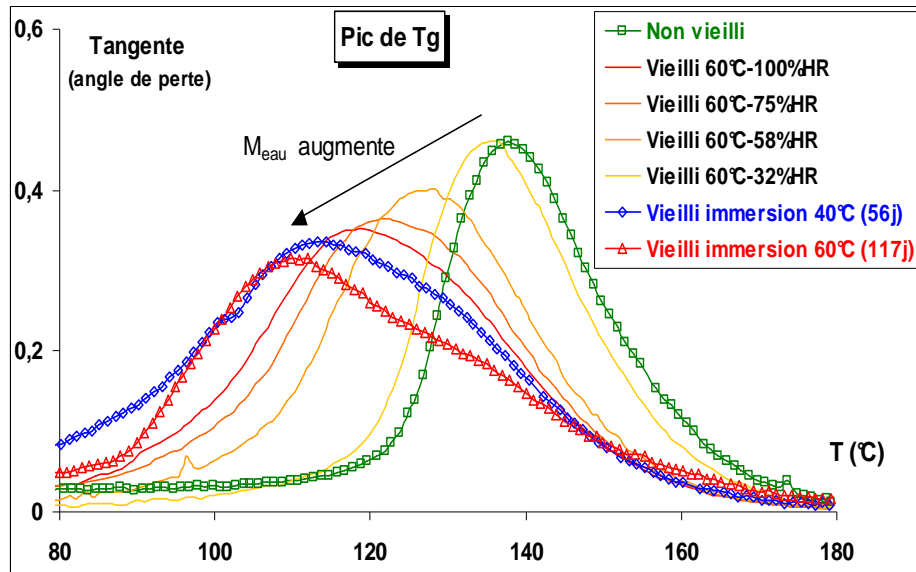


Figure IV.11 : Pic de transition vitreuse pour différentes conditions de vieillissement (essais de DMTA).

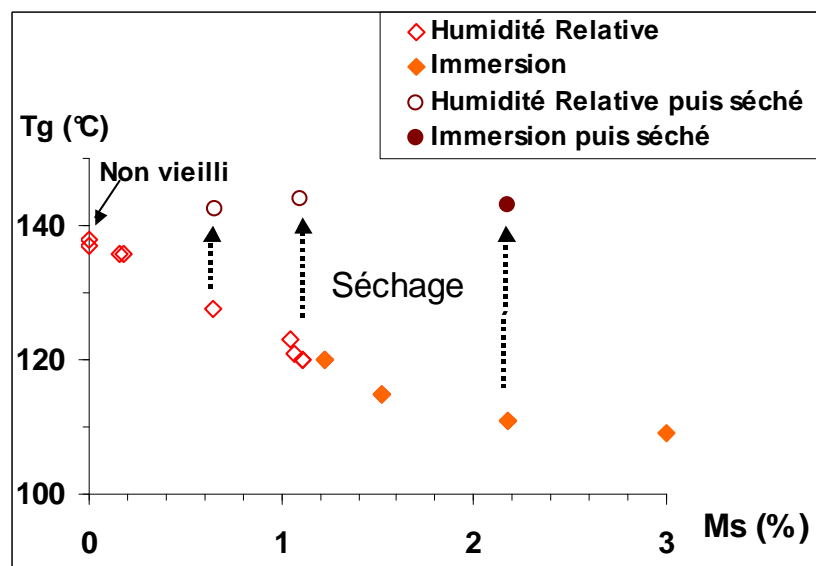


Figure IV.12 : Variation de T_g en fonction de la quantité d'eau absorbée, avant séchage (\diamond , \blacklozenge) et après séchage (\bullet , \circ).

Conditions de vieillissement	Tg (°C)
Non vieilli	138
Vieilli 60°C-32%HR	135.8
Vieilli 60°C-58%HR	127
Vieilli 60°C-75%HR	122
Vieilli 60°C-100%HR	120
Vieilli immersion 40°C (56j.)	115
Vieilli immersion 60°C (127j.)	111
Vieilli 60°C-58%HR puis séché	142
Vieilli 60°C-100%HR puis séché	143
Vieilli immersion 60°C (127j.) puis séché	143

Tableau IV.3 : Synthèse des valeurs de Tg obtenues par DMTA pour différentes conditions de vieillissement. Les échantillons vieillis en humidité relative sont à un niveau de saturation.

Une baisse de Tg est observée après vieillissement, le pic de ($\tan\delta$) étant d'autant plus décalé vers des températures plus faibles que les conditions de vieillissement sont sévères. Ceci est en accord avec les observations de nombreux auteurs [Bonniau, 1983 ; Castaing, 1993 ; Ghorbel, 1990 ; Morel, 1984 ; Popineau, 2005]. Une baisse de la Tg d'environ 20°C en humidité relative et de 30°C en immersion est également conforme aux valeurs trouvées dans la littérature.

Une variation linéaire simple $T_g=f(M_s)$ est obtenue, valable aussi bien pour le vieillissement en humidité relative que pour l'immersion, mais seulement jusqu'à une certaine concentration d'eau limite. Jusqu'à cette limite (M_s d'environ 2%), qui correspond à peu près au pseudo-seuil de saturation observé sur les courbes d'absorption d'eau en immersion, on a une évolution des propriétés de la résine qui est d'autant plus importante que la quantité d'eau absorbée est élevée. Une loi globale à toutes les conditions de vieillissement (seule importe la quantité d'eau absorbée) permet ainsi de relier la baisse des constantes élastiques du matériau composite à une propriété physico-chimique du matériau (de la résine époxy) et faire le lien entre différentes échelles d'observation. Les mécanismes physiques à l'origine de ces évolutions sont décrits ci-dessous.

IV.2.6 EVOLUTION DE T_g APRES VIEILLISSEMENT PUIS SECHAGE

Le même type d'essai est réalisé sur des échantillons vieillis (en humidité relative jusqu'à saturation ou en immersion jusqu'à différents niveaux d'absorption) puis séchés, afin d'analyser le caractère réversible ou non de la baisse de T_g mise en évidence lors du vieillissement. La synthèse des résultats est donnée dans le tableau IV.3 ci-dessus et les valeurs obtenues pour les échantillons vieillis puis séchés sont intégrés à la figure IV.12.

Après séchage, on retrouve une valeur de T_g semblable à celle du matériau sain initial, voire même légèrement supérieure (en raison d'une légère post-cuisson lors du vieillissement et du séchage), et ceci pour un vieillissement initial en humidité relative mais aussi en immersion.

IV.2.7 OBSERVATIONS MICROSCOPIQUE AU MEB AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Des observations microstructurales ont été réalisées au Microscope électronique à balayage (MEB), sur les faciès de rupture des éprouvettes de traction, vieilles différentes durées en immersion à 40°C ou 60°C. Les clichés sont regroupés dans l'annexe 2, à la fin du manuscrit.

Concernant le matériau non vieilli, il apparaît une bonne adhésion entre les fibres et la matrice, les fibres étant enrobées par une couche de résine. Après immersion à 40°C mais surtout à 60°C, on observe une décohésion entre ces deux composants. A 40°C, le phénomène est peu marqué, même après 20 semaines de vieillissement. A 60°C par contre, dès 1 semaine d'immersion, il apparaît des fibres et des empreintes lisses, sans résine autour, ce qui suggère une dégradation de l'interface, qui peut créer ainsi des zones libres pour l'eau. Le phénomène est d'autant plus important que la température et le temps d'immersion sont élevés. Cela prouve bien que l'eau agit de manière agressive et peut pénétrer plus facilement et de façon plus abondante par les espaces créés à l'interface fibre/matrice.

IV.2.8 BILAN DES ESSAIS MECANQUES SUR MATERIAU VIEILLI

Les baisses de propriétés révèlent une évolution du matériau au cours du vieillissement. L'évolution sur les éprouvettes 90° est plutôt significative d'une évolution de la matrice, puisque c'est essentiellement celle-ci qui est testée lors d'un tel essai. L'évolution sur les éprouvettes 45° est elle plutôt significative d'une évolution de l'interface fibre-matrice, puisque c'est essentiellement celle-ci qui est sollicitée lors d'un tel essai de cisaillement. Plusieurs auteurs ont également mis en évidence de telles évolutions de propriétés mécaniques [Bonniau, 1983 ; Castaing, 1995 ; Dewimille et al., 1980 ; Ghorbel, 1990 ; Shen&Springer, 1981 ; Weitsman, 1995]. Des détails sur leurs travaux sont fournis dans le paragraphe I.2.5 du chapitre I.

Les essais de DMTA confirment cette évolution. Une baisse linéaire de T_g en fonction de la quantité d'eau absorbée est mise en évidence. N'ayant pas observé de perte de masse lors du processus d'absorption d'eau (cf. chapitre III concernant les cinétiques d'absorption), le phénomène de vieillissement chimique, qui implique des coupures de chaînes et élimination de matière, peut être exclu. On associe plutôt les évolutions observées à un vieillissement physique de la résine. Les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau en brisant les liaisons secondaires entre les groupes polaires. Les molécules d'eau se lient à la résine à travers des liaisons Hydrogène, comme l'a montré notamment Zhou [Zhou, 1999]. Il y a dans ce cas plastification qui se traduit par une augmentation de la mobilité moléculaire responsable de la baisse de la T_g et des propriétés élastiques. Tous ces mécanismes sont décrits plus en détail dans le premier chapitre de ce manuscrit. Une juxtaposition de ces différents essais mécaniques avec les cinétiques d'absorption d'eau est faite dans la conclusion de ce chapitre.

De plus, les évolutions observées sont réversibles après séchage, même pour des échantillons vieillis en immersion. Les phénomènes de plastification lors du vieillissement, explicités ci dessus, sont donc réversibles. Lors du séchage, les molécules d'eau quittent le réseau moléculaire et on retrouve un matériau tel qu'il était avant vieillissement, du moins au niveau de la résine. Cela peut aussi expliquer la valeur limite de T_g observée en DMTA. On peut imaginer qu'à partir d'une certaine quantité d'eau absorbée, la plastification de la résine est maximum. L'eau peut continuer à diffuser dans le matériau, en occupant les volumes libres (pré-existants ou créés au cours du vieillissement), mais sans avoir d'influence sur la qualité du réseau moléculaire et par conséquent sur la T_g .

Il apparaît finalement que les baisses de propriétés dépendent uniquement de la variable humidité. En effet, il semble qu'elles soient sensiblement les mêmes quelle que soit la

température. De plus, la comparaison entre humidité relative et immersion montre que les conditions de vieillissement n'ont pas d'importance sur la loi de chute de propriétés. Une loi unique permet de définir la baisse de variables mécaniques ou de T_g au cours du vieillissement. Seule compte la quantité d'eau absorbée, qui est plus importante en immersion qu'en humidité relative (aux temps longs). De même pour l'effet de la température. Pour une même quantité d'eau absorbée, on a la même chute de propriété quelle que soit la température. Seul change le temps pour atteindre cette quantité d'eau, c'est à dire que plus la température est élevée, plus on atteindra rapidement ce niveau. Ces remarques restent bien sûr valables dans une gamme de températures telle que définie en introduction, c'est à dire pas trop élevées (par rapport à la valeur de T_g et dans la mesure où l'on ne déclenche pas des phénomènes plus sévères du type lessivage ou perte de matière). Il faut garder à l'esprit que pour des températures plus élevées, d'autres phénomènes de dégradation peuvent apparaître, entraîner des pertes de matière et accélérer encore plus l'absorption d'eau.

Nous verrons donc par la suite, dans la troisième partie, comment prendre en compte ces différentes conclusions dans l'écriture du modèle numérique. Rappelons enfin que ces constatations expérimentales ont été obtenues sur des échantillons saturés en eau. L'objectif est bien sûr de pouvoir évaluer les propriétés mécaniques pour n'importe quelle distribution d'eau non uniforme. La possibilité de traiter ces différents cas, grâce au modèle numérique, est également abordée en détail dans les chapitres qui suivent.

IV.3 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES AVEC LA FISSURATION (MATERIAU NON VIEILLI)

Après l'évaluation des baisses de propriétés mécaniques dues à l'humidité dans les paragraphes précédents, nous présentons dans cette section l'évaluation expérimentale des baisses de propriétés dues à la fissuration intralaminare seule. L'association humidité/fissuration est exposée dans la section suivante. Les caractéristiques de cet endommagement sont présentées en détail dans le chapitre I et la nature des essais réalisés dans le chapitre II. Dans un premier temps, nous avons observé les caractéristiques de notre matériau par rapport à cet endommagement. Puis les cinétiques d'endommagement ont été déterminées pour les différentes séquences ($0_2/90_n/0_2$) ($n=2,4$ ou 6).

IV.3.1 CARACTERISTIQUES DE LA FISSURATION

Les caractéristiques propres à ce type d'endommagement sont mises en évidence pour le cas du matériau de l'étude. Ce type de dégradation apparaît comme un réseau de fissures parallèles aux fibres, dans les plis désorientés par rapport à l'axe de sollicitation (les plis à 90° pour le cas du $0_2/90_n/0_2$ de cette étude). Aucune fissure n'est observée dans les plis à 0° . Les figures IV.13 et IV.14 sont des illustrations de fissuration, pour les différentes séquences, à un chargement de 400MPa. Les fissures peuvent être traversantes de manière continue comme sur les figures IV.13.a, c ou d, ou de manière discontinue comme sur la figure IV.13.b. Ce dernier cas de figure, visible également sur la figure IV.14, est dû à la structure particulière de notre matériau. La présence de faisceaux de trame à 0° (en trait pointillé sur la figure b) au sein même du pli à 90° , entre les torons de chaîne, peuvent reprendre les efforts et avoir pour effet de gêner la propagation des fissures. On a en quelque sorte un sous stratifié au sein même du pli à 90° . Cependant, les deux types de cas sont comptabilisés sans distinction.

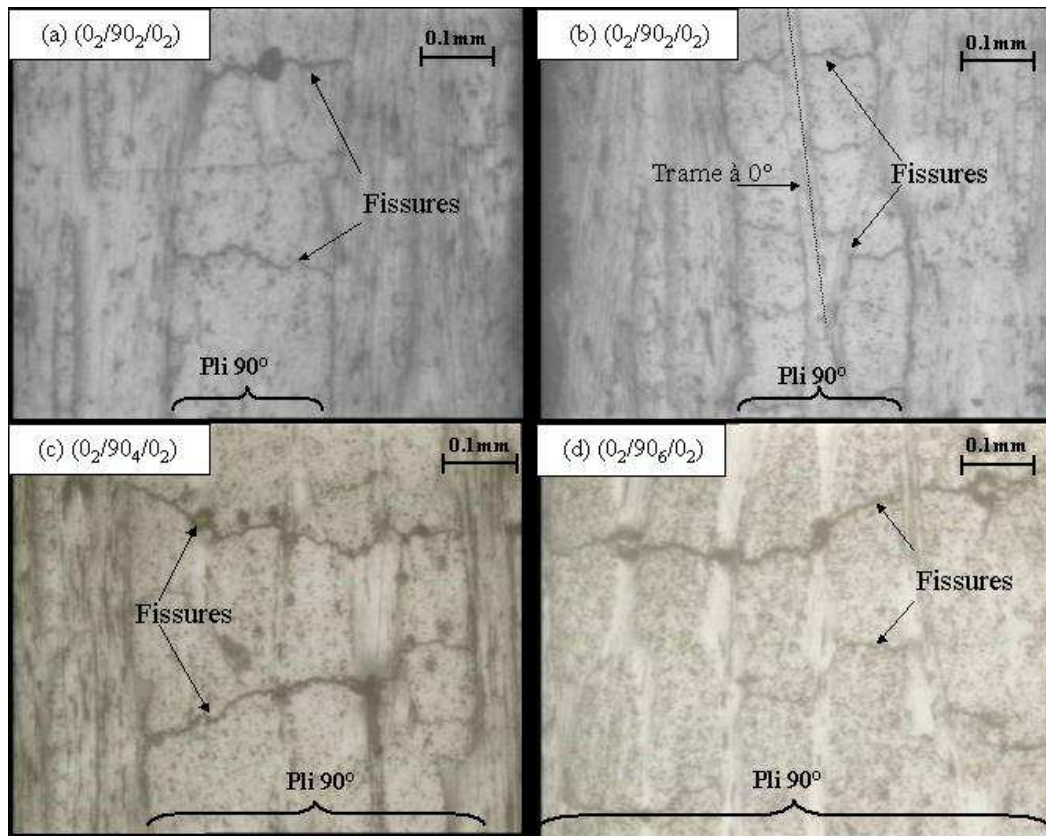


Figure IV.13 : Exemples de fissuration intralaminare pour un chargement de traction longitudinal de 400MPa, pour les séquences $0_2/90_n/0_2$.

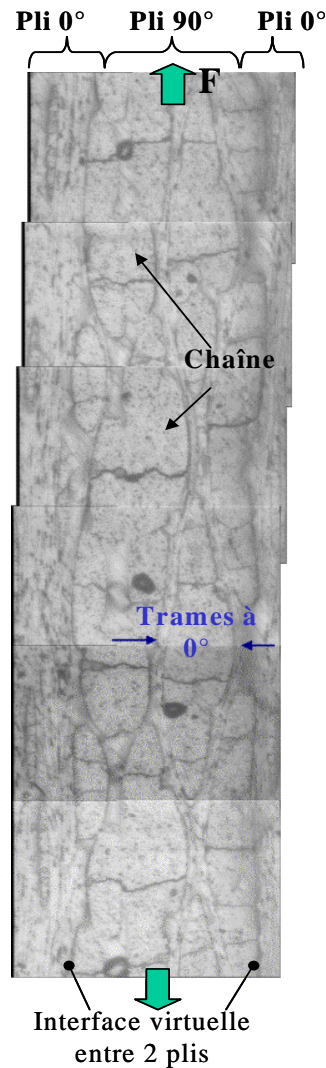


Figure IV.14 : Exemple de fissuration intralaminare pour un chargement de traction longitudinal de 400MPa, pour une séquence $0_2/90_2/0_2$.

De plus l'endommagement est uniforme, avec des fissures régulièrement espacées. La figure IV.15 représente à ce sujet le pourcentage des différentes distances entre fissures, enregistré pour les séquences $0_2/90_2/0_2$ et $0_2/90_4/0_2$ (environ 50 mesures). La distance entre deux fissures consécutives peut varier de 0.2 à 0.7mm, avec une distance moyenne de 0.45mm. On voit aussi que l'espacement moyen entre fissures est équivalent quelle que soit l'épaisseur du pli fissuré, ce qui est en contradiction avec d'autres études. Ce point sera discuté dans la partie suivante.

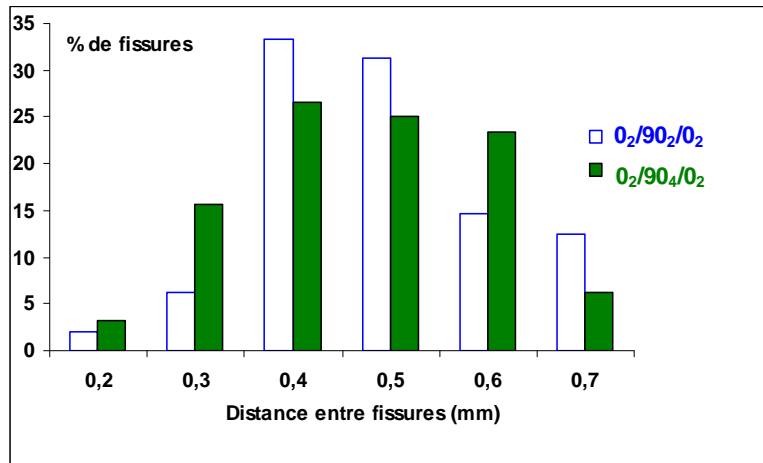


Figure IV.15 : Histogramme des distances entre deux fissures consécutives pour les séquences $0_2/90_2/0_2$ et $0_2/90_4/0_2$ (matériau non vieilli).

Enfin, l'endommagement est progressif : pour le cas du $(0_2/90_n/0_2)$, aucune fissure observée avant d'atteindre une contrainte seuil imposée de 150MPa environ, puis augmentation de la densité de fissures jusqu'à une densité limite de saturation à partir de 350MPa environ (cf. paragraphe suivant pour plus de détails).

IV.3.2 CINETIQUES D'ENDOMMAGEMENT

Comme présenté dans le chapitre I, on suit l'évolution de l'endommagement au cours du chargement en comptabilisant les fissures à différents paliers de chargement.

La densité de fissures (nombre de fissures/mm) en fonction de la contrainte appliquée est représentée sur la figure IV.16 pour la séquence $0_2/90_2/0_2$ puis la figure IV.17 permet une comparaison entre les trois séquences testées (toujours pour le matériau non vieilli) : $0_2/90_2/0_2$, $0_2/90_4/0_2$, $0_2/90_6/0_2$.

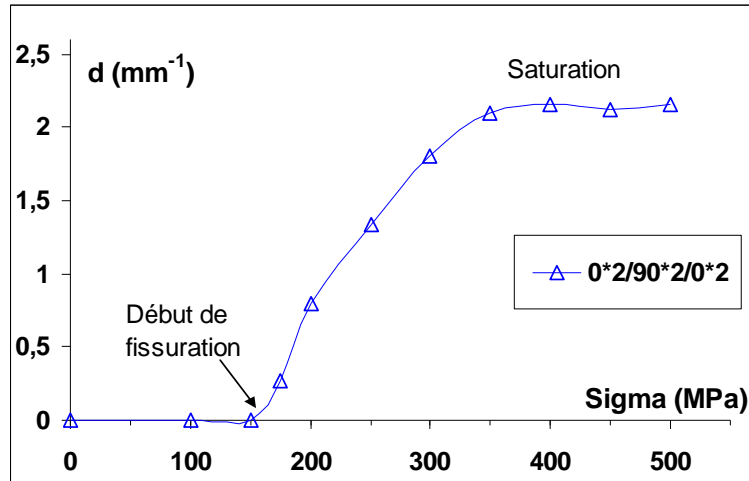


Figure IV.16 : Courbe expérimentale de densité de fissures d (nombre de fissures/mm) au cours du chargement imposé pour la séquence $0_2/90_2/0_2$ (matériau non vieilli). Moyenne de quatre essais.

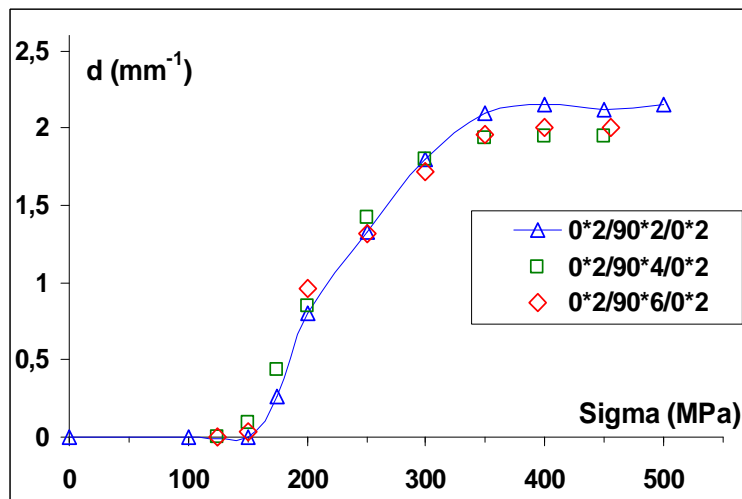


Figure IV.17 : Courbes expérimentales de densité de fissures d au cours du chargement imposé, pour les séquences $0_2/90_2/0_2$, $0_2/90_4/0_2$ et $0_2/90_6/0_2$ (matériau non vieilli). Moyenne de quatre essais.

Tout d'abord, on retrouve, pour les trois épaisseurs de pli à 90° différentes, la même forme de courbe de cinétique d'endommagement (figures IV.16 et IV.17) : un seuil d'apparition de fissure entre 125 et 150MPa, une augmentation rapide et continue de la densité de fissures, puis une stabilisation de celle-ci à partir d'environ 350MPa et jusqu'à rupture. Ceci est en accord avec les observations d'autres auteurs, qui mentionnent cette cinétique d'endommagement de forme sigmoïdale [Renard, 1990 ; Thionnet, 1993 ; Yoon, 1984]. A partir d'un certain chargement imposé, en raison d'une concentration locale de contrainte importante, une fissure peut apparaître. La contrainte locale devient alors nulle à cet endroit. Ce type de séquence d'empilement est capable de supporter une certaine densité de fissures, sans être rompu à l'apparition de la première fissure comme le matériau unidirectionnel. Ceci est expliqué plus en

détails dans le chapitre I (paragraphe I.3.2). Il faut alors augmenter le chargement pour qu'à un autre endroit la contrainte locale dépasse à nouveau un seuil et permette la formation d'une nouvelle fissure. Et ainsi de suite, jusqu'à atteindre un niveau de saturation. Le chargement n'est alors plus suffisant pour dépasser localement le seuil et créer de nouvelle fissure. Le matériau finit enfin par casser lorsqu'une fissure se propage sur toute la section de l'éprouvette.

On remarque aussi que l'évolution de la densité de fissure au cours de chargement, $d=f(\sigma)$, est similaire quelle que soit l'épaisseur du pli à 90° , avec tout de même une densité de fissures à saturation qui diminue légèrement si l'épaisseur du pli à 90° augmente (figure IV.17). Malgré tout, cette influence de l'épaisseur n'est pas très marquée. Ceci est en désaccord avec d'autres études, comme évoqué précédemment. En effet, A. Thionnet et J. Renard montrent que sur un matériau carbone-Epoxy non tissé, il apparaît un effet d'épaisseur, à savoir que la densité de fissures à saturation est inversement proportionnelle à l'épaisseur du pli à 90° . Ceci est explicité en détail dans le chapitre I (tableau I.1 et figure I.26). Ce n'est pas le cas ici, malgré les légers écarts. On a par exemple un écart maximum de 10% entre les densités de fissures à saturation du $0_2/90_2/0_2$ et du $0_2/90_6/0_2$, alors que le rapport entre l'épaisseur du pli fissuré, celui à 90° , entre les deux séquences est de trois. Nous n'avons donc pas la même correspondance que celle évoquée par A. Thionnet, qui prévoirait un écart de 200% dans ce cas. Ceci s'explique certainement par la structure tissée de notre matériau, comme présenté dans le paragraphe précédent, qui implique notamment une propagation non continue des fissures au sein du pli à 90° , en raison de la présence de faisceaux de trame à 0° au sein de celui-ci.

Ainsi, dans le cadre de notre étude, la variable caractéristique de l'endommagement est bien d , nombre de fissures/mm, et pas $\alpha=d.e$ (avec e épaisseur du pli fissuré) comme considéré par les auteurs précédemment cités, qui corrigent ainsi l'effet d'épaisseur qu'ils observent.

IV.3.3 EVOLUTIONS DE RIGIDITE

Parallèlement au suivi de densité de fissures, on détermine l'évolution de rigidité en fonction du chargement mécanique imposé (σ). La variable E considérée par la suite est le module élastique du stratifié dans le sens longitudinal. E est le module à un chargement donné, E_0 est le module pour le matériau non sollicité. La figure IV.18 représente l'évolution de cette rigidité (le rapport E/E_0) pour le stratifié $0_2/90_2/0_2$ (matériau non vieilli). Une autre représentation possible est celle donnée sur la figure IV.19 où est représentée cette même évolution de rigidité, mais cette fois-ci en fonction de la variable d'endommagement d , la densité de fissures. Enfin, la

figure IV.20 permet de comparer les baisses de rigidité entre les trois séquences $0_2/90_2/0_2$, $0_2/90_4/0_2$, $0_2/90_6/0_2$, et ainsi visualiser l'effet de l'épaisseur du pli fissuré.

On retrouve les mêmes conclusions que celles apportées ci-dessus. La rigidité du matériau (dans le sens longitudinal) commence à baisser dès l'apparition des premières fissures, c'est à dire dès que d augmente. Elle baisse ensuite de manière régulière si le chargement augmente, à mesure que les fissures se multiplient. Enfin elle atteint un niveau seuil quand la densité de fissures est à son maximum. Ainsi, pour le stratifié $0_2/90_2/0_2$, la baisse de rigidité E peut atteindre 7% au niveau maximum de fissuration.

Concernant l'effet d'épaisseur, on s'aperçoit (figure IV.20) que la baisse de rigidité est plus sensible si l'épaisseur du pli à 90° augmente. Ainsi elle peut atteindre 17% pour le $0_2/90_6/0_2$. Ceci est finalement logique. Pour un même niveau de chargement, donc un même niveau d'endommagement, la fraction de matériau fissurée est plus importante dans le cas du $0_2/90_6/0_2$ que dans le cas du $0_2/90_2/0_2$ par exemple, car le pli à 90° représente une fraction plus importante de l'épaisseur. La baisse globale de rigidité, qui est en fait une moyenne des rigidités des différents plis, est ainsi logiquement d'autant plus importante que l'épaisseur du pli endommagé est élevée.

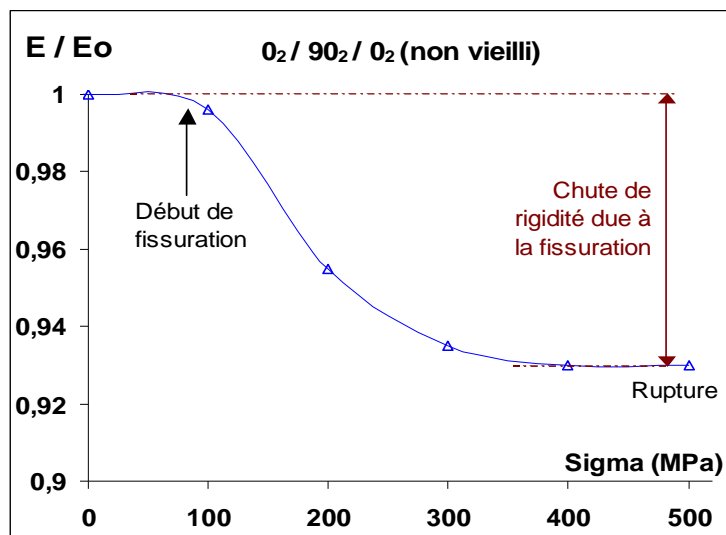


Figure IV.18 : Evolution de rigidité E/E_0 (E module dans le sens longitudinal) d'un stratifié $0_2/90_2/0_2$ (non vieilli), en fonction du chargement de traction appliqué (σ).

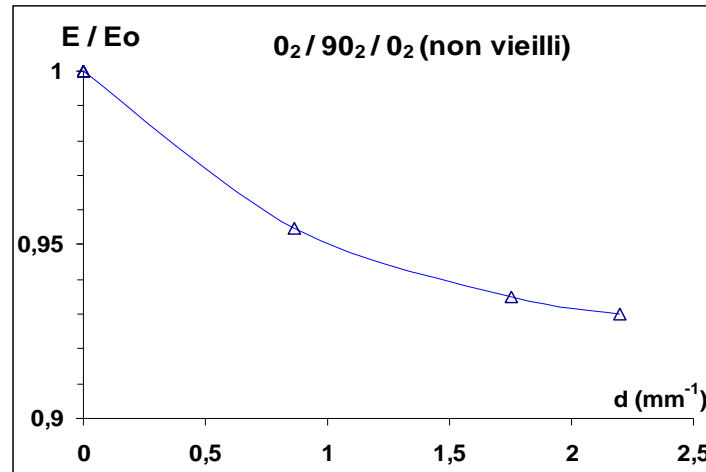


Figure IV.19 : Evolution de rigidité E/E_0 d'un stratifié $0_2/90_2/0_2$ (non vieilli), en fonction de la densité de fissures d .

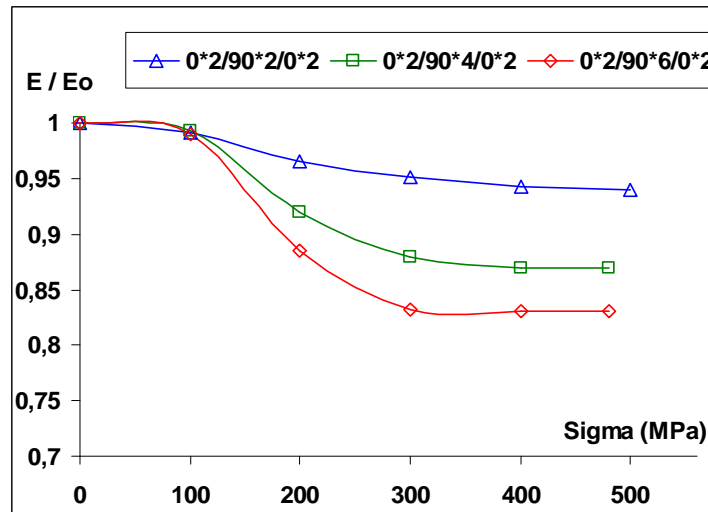


Figure IV.20 : Comparaison des évolutions de rigidité E/E_0 entre les stratifiés $0_2/90_2/0_2$, $0_2/90_4/0_2$, $0_2/90_6/0_2$, (non vieillis), en fonction du chargement de traction appliqué.

Bien sûr, ces évolutions de rigidités sont irréversibles, contrairement à celles dues à l'humidité (voir paragraphe IV.2). Les fissures créées lors de la mise en charge ne disparaissent pas après décharge. Si l'on applique alors un nouveau chargement, la rigidité du matériau est moindre par rapport à celle lors du premier chargement.

Les deux sections IV.2 et IV.3 ont donc permis de mettre en évidence les deux phénomènes qui contribuent à la baisse de rigidité du matériau. D'une part l'humidité, de manière réversible, d'autre part la fissuration intralaminare due à une sollicitation mécanique, de manière irréversible. Il est alors intéressant de connaître l'effet d'un couplage entre les deux phénomènes. C'est ce qui est fait dans la section suivante.

IV.4 COUPLAGE VIEILLISSEMENT / ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION

Nous cherchons à étudier la dépendance entre ces deux composantes. Pour cela, différents types d'essais ont été réalisés.

D'une part, la détermination de la cinétique d'endommagement d'un matériau préalablement vieilli en milieu humide, comparée à celle d'un matériau non vieilli, pour savoir si le vieillissement modifie le mode ou la cinétique d'endommagement.

D'autre part, la détermination de la cinétique d'absorption d'eau d'un matériau préalablement fissuré, comparée à celle d'un matériau non fissuré, pour savoir si la présence de fissures accélère ou non l'absorption d'eau.

IV.4.1 CINÉTIQUE D'ENDOMMAGEMENT D'UN MATERIAU PREALABLEMENT VIEILLI

Les conditions de vieillissement les plus sévères (Immersion 60°C et humidité relative 60°C-100%HR) sont considérées, pour observer d'éventuelles différences de cinétique d'endommagement entre matériaux initialement sec et vieilli.

Tout d'abord, il faut noter que des observations au microscope optique n'ont permis de déceler aucune fissure créée au cours du vieillissement.

Sur la figure IV.21 sont représentées les cinétiques de fissuration pour les stratifiés $0_2/90_2/0_2$, sain et saturé en eau à 60°C-100%HR. Chaque courbe est la moyenne de quatre essais. La même comparaison est faite sur la figure IV.22, mais pour la séquence $0_2/90_4/0_2$. Les courbes des différents essais sont ici représentées.

Il apparaît que la cinétique d'endommagement est semblable pour les deux conditions. Ceci est logique, dans la mesure où il a été montré précédemment (par les cinétiques d'absorption d'eau, les essais de traction sur UD, les essais de DMTA) que le vieillissement en humidité relative n'entraîne pas d'endommagement du matériau au sens création de défauts ou de fissures.

Les mêmes cinétiques d'endommagement sont également obtenues pour un vieillissement préalable, non plus en humidité relative, mais en immersion. Les courbes ne sont pas données ici. L'absorption d'eau ne semble donc pas modifier les contraintes internes au point de par exemple dépasser plus rapidement le seuil critique qui permettrait ainsi d'amorcer la fissuration pour un chargement imposé plus faible.

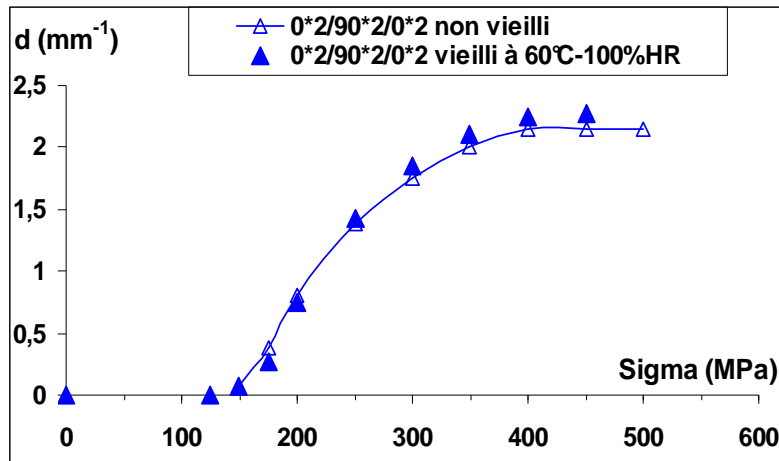


Figure IV.21 : Courbes expérimentales de densité de fissures d au cours du chargement imposé, pour la séquence $0_2/90_2/0_2$. Comparaison entre matériau initialement sec (Δ) et matériau initialement vieilli (saturé en eau à 60°C -100%HR) (▲). Moyenne de quatre essais.

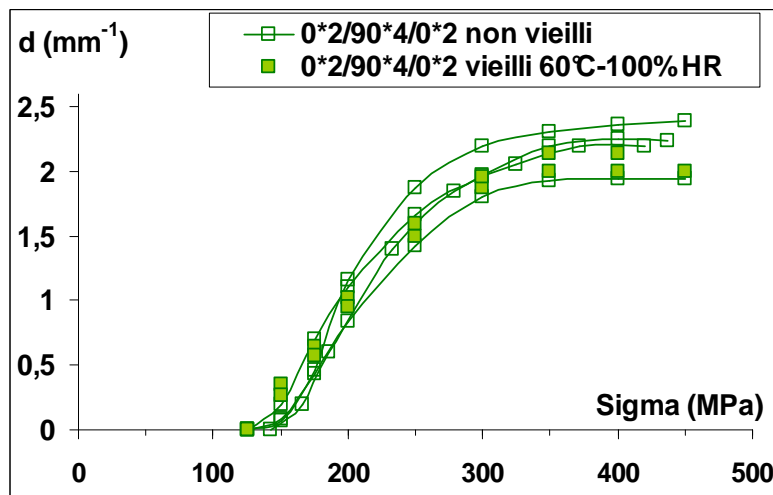


Figure IV.22 : Courbes expérimentales de densité de fissures d au cours du chargement imposé, pour la séquence $0_2/90_4/0_2$. Comparaison entre matériau initialement sec (□) et matériau initialement vieilli (saturé en eau à 60°C -100%HR) (■).

IV.4.2 CINÉTIQUE D'ABSORPTION D'EAU D'UN MATÉRIAU PRÉALABLEMENT FISSURÉ

Les résultats de ce type d'essais sont donnés et commentés dans la partie traitant des cinétiques d'absorption d'eau (paragraphe III.5 du chapitre III). Rappelons seulement qu'aucune distinction significative n'est mise en évidence, concernant l'absorption d'eau, entre matériau préalablement fissuré et matériau sain. De même, la cinétique de séchage se révèle être similaire entre un matériau non fissuré et un matériau pré-fissuré avant l'étape de séchage (paragraphe III.6). La présence de fissures, créées mécaniquement, ne permet donc pas d'accélérer le processus d'absorption d'eau ou de séchage, même lorsque les fissures sont maintenues ouvertes lors du vieillissement par maintien d'une charge de traction.

Ces constatations, issues des essais de couplage entre humidité et fissuration, ne sont pas les mêmes que celles avancées par certains auteurs. Comme présenté en détail dans le paragraphe I.3.3 du chapitre I, C. Suri montre que l'absorption d'eau d'un matériau endommagé et l'endommagement d'un matériau vieilli sont des phénomènes imbriqués. Le comportement global dépend aussi bien de la teneur en eau M qui est fonction de l'endommagement D que du niveau d'endommagement, qui est fonction de M . Il apparaît par exemple que la cinétique d'absorption d'eau est d'autant plus accélérée que l'endommagement mécanique est important, ce qui n'est pas mis en évidence par nos essais. Ceci peut être dû à la différence de nature de matériau. C. Suri travaille sur un même composite verre-epoxy mais l'agent de réticulation est un durcisseur anydride, contrairement au durcisseur amine utilisé dans la composition de notre matériau. Hors on connaît la sensibilité plus élevée des résines époxy associées à un durcisseur anydride vis à vis de l'humidité. Ceci peut expliquer que notre matériau, qui n'utilise pas ce type de durcisseur, soit moins sensible à l'humidité, en tout cas que la présence d'eau n'implique pas d'endommagement au sens création de fissures et pertes de propriétés mécaniques irréversibles.

IV.5 BILAN DES ESSAIS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Caractérisation du matériau unidirectionnel non vieilli

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au comportement mécanique du matériau non vieilli. Le comportement du pli de base du composite unidirectionnel, déterminé à partir d'essais de charge-décharge en traction uni-axiale, est de type viscoélastique plastique. Les constantes élastiques du pli sont donnés dans le tableau IV.1.

Caractérisation de stratifié non vieilli : identification de l'endommagement par fissuration intralaminare

Les cinétiques d'endommagement de stratifié de type $0_2/90_n/0_2$ ont été déterminées, tout d'abord pour le matériau non vieilli. En raison de la structure de type tissu de notre matériau, il n'y a pas d'effet d'épaisseur sur cette cinétique. La variable caractéristique de l'endommagement est donc la densité de fissures d . L'évolution de rigidité en fonction du chargement appliqué a également été déterminée pour ces séquences. Enfin, ce type d'endommagement est irréversible.

Cinétiques d'absorption d'eau

Les cinétiques d'absorption d'eau ont été déterminées pour différentes conditions de température et d'humidité (milieu d'eau vapeur ou immersion) et différentes épaisseurs (chapitre III). Dans tous les cas, le modèle de diffusion 1D est adapté, donc l'approximation 1D, pour les épaisseurs faibles, est validée.

Tout d'abord, une distinction est mise en évidence entre vieillissement en milieu humide et en immersion. En humidité relative, la cinétique est fickienne pour toutes les conditions testées, avec notamment une saturation en eau du matériau. Les paramètres de diffusion du modèle de Fick ont été identifiés. Le coefficient de diffusion D apparaît ne dépendre que de la température, la diffusion est donc un phénomène thermo-activé, et la masse à saturation M_s seulement du taux d'humidité du milieu extérieur HR . Les lois de variation, $D=f(T)$ (loi de type Arrhenius), et $M_s=f(HR)$ ont été déterminées. Il est ainsi possible d'estimer la valeur de ces coefficients pour n'importe quelle température ou taux d'humidité, dans des limites de températures telles que les mêmes phénomènes que ceux observés dans le cadre de cette étude soient pris en compte. Ceci sert de donnée d'entrée pour le modèle numérique.

Logiquement, les phénomènes d'absorption sont réversibles dans ces conditions. Les cinétiques de séchage et de réabsorption sont identiques à celle d'une première absorption.

En immersion par contre, le début d'absorption semble fickien et semblable au cas de l'humidité relative, mais à partir d'une certaine durée de vieillissement, la cinétique s'accélère, le plateau de saturation est dépassé et le matériau n'est jamais saturé en eau. De plus, le phénomène n'est pas réversible. Le séchage et la réabsorption sont plus rapides que la première absorption. Ceci est révélateur d'évolutions irréversibles du matériau lors d'un vieillissement en immersion. L'explication de ces évolutions est discutée ci-dessous, à partir des conclusions issues des résultats d'essais mécaniques.

Effets du vieillissement sur le comportement thermomécanique

Tout d'abord, nous n'avons pas observé d'évolution significative des propriétés visqueuses et plastiques du matériau après vieillissement. Les évolutions les plus notables concernent les propriétés élastiques et les propriétés à rupture. Les baisses linéaires de module transversal et module de cisaillement en fonction de la masse d'eau absorbée ont été déterminées. Ces évolutions ne semblent dépendre ni de l'épaisseur, ni du cas humidité relative ou immersion, ni de la température de vieillissement. De plus, ces baisses s'avèrent être réversibles après séchage, même dans le cas d'un vieillissement en immersion.

Ensuite, des essais thermomécaniques de DMTA ont permis de mettre en évidence une baisse linéaire de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la masse d'eau absorbée, $T_g=f(M)$, baisse également réversible après séchage. Comme pour le cas des constantes élastiques, une loi unique de variation est considérée, commune aux cas de l'humidité relative et de l'immersion et commune aux différentes températures.

La variable importante semble donc uniquement être la variable humidité, quelles que soient les conditions de vieillissement. Une loi générale permettant d'estimer la rigidité, pour n'importe quel état de vieillissement, est donc établie et sert également de base au modèle numérique.

Une juxtaposition intéressante (Fig. IV.23) consiste à comparer directement la cinétique d'absorption d'eau (gravimétrie), la cinétique de gonflement, la cinétique de diminution de la T_g et la cinétique de baisse de rigidité en fonction du temps de vieillissement. L'exemple considéré ici concerne le cas d'un vieillissement en immersion à 60°C.

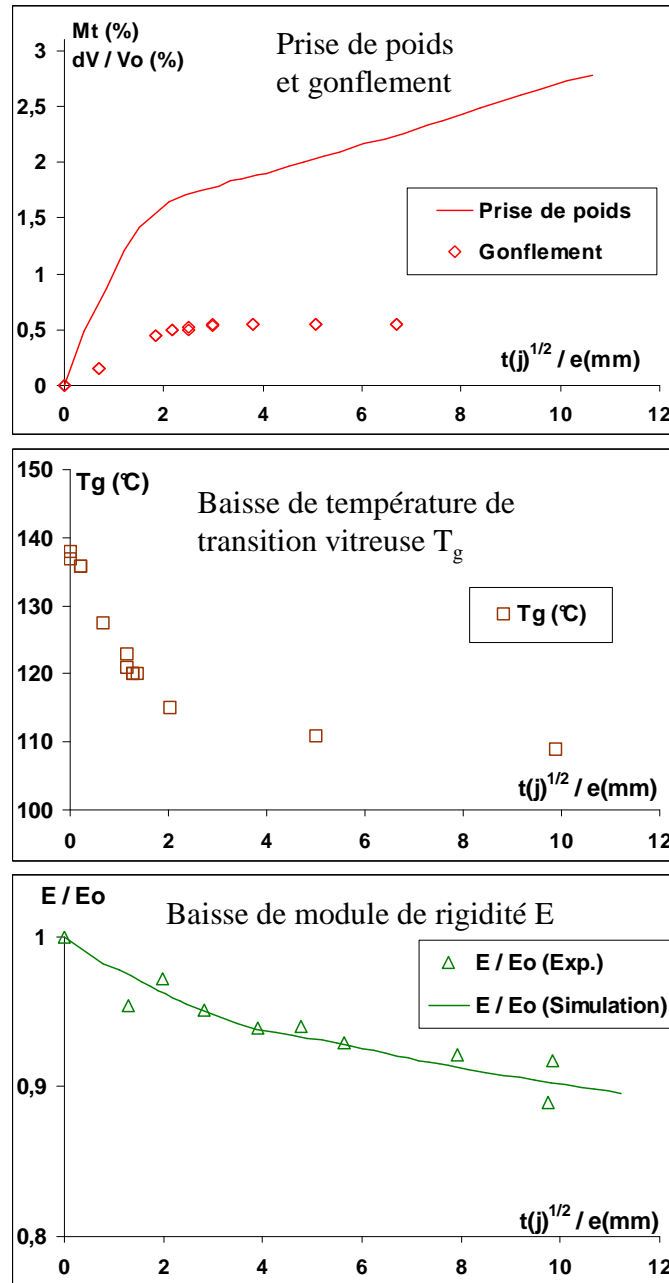


Figure IV.23 : Comparaison des cinétiques d'absorption d'eau (gravimétrie), de gonflement, de diminution de la T_g et de baisse de rigidité, en fonction du temps de vieillissement (immersion à 60°C).

On remarque alors que, pour cette température donnée, les phénomènes de pseudo-palier de saturation pour la gravimétrie, de palier de gonflement maximal, de baisse de T_g maximale et de pseudo-palier de baisse de rigidité (i.e. lorsque la baisse de rigidité, qui semble maximum, continue finalement à augmenter en raison de l'accélération de la prise de masse du matériau, après le pseudo palier de saturation en eau de la cinétique d'absorption, comme expliqué ci-dessous) se produisent quasiment tous au même moment critique, noté t_c , autour de 8 jours de vieillissement dans ce cas.

Aux temps courts de vieillissement ($t < t_c$), on peut supposer que les premières molécules d'eau qui pénètrent dans le polymère vont agir fortement sur la matrice, comme l'a démontré S. Popineau par des expériences de RMN et d'Infrarouge [Popineau, 2005]. Elles vont par exemple casser des liaisons secondaires inter-macromolécules comme des liaisons entre sites polaires, car l'eau est elle-même très polaire. Ces ruptures vont donc diminuer la cohésion du matériau, permettant ainsi de plus grands mouvements de molécules. Ce phénomène se traduit macroscopiquement par un gonflement du réseau qui est alors plus lâche. Le réseau plus relaxé (plus désenchevêtré) se manifeste par la diminution de T_g car de plus grands segments moléculaires peuvent bouger. On vérifie qu'il y a bien simultanément plastification (diminution de T_g et de E) et gonflement, tous dus à l'absorption d'eau. Notons que l'inertie approximativement constante du gonflement réel par rapport au gonflement théorique (Fig. III.16) pourrait être due à la pénétration initiale des molécules d'eau dans le réseau. Celles-ci ne peuvent initialement diffuser que dans l'espace disponible (volumes libres et porosités) avant d'atteindre les sites polaires et engendrer le gonflement proprement dit. Or, par définition, la diffusion dans l'espace disponible n'engendre pas de variation dimensionnelles.

Lorsque $t \approx t_c$, la majeure partie des sites polaires, à potentiel d'interaction fort, est occupée. La majeure partie des liaisons secondaires est donc rompue. La cinétique de diffusion des molécules d'eau, gouvernée par l'attraction des sites polaires sur celles-ci, sature. La cinétique d'absorption décrit donc un palier (qui s'avère très court, d'où « pseudo-palier »). Le polymère est alors plastifié au maximum, le réseau est dans sa configuration la plus relaxée possible. De plus amples mouvements inter- ou intra-macromoléculaires ne sont plus possibles. La T_g ne peut donc plus diminuer et arrive à un plateau. De même, le gonflement est maximal (plateau).

Le vieillissement peut aussi créer localement des microvides, au sein de la matrice et à l'interface fibre/matrice, dans lesquels des molécules d'eau peuvent se loger.

Pour $t > t_c$, l'absorption d'eau reprend donc. Cependant, cette eau, localisée dans les microvolumes (volumes libres, microdéfauts, microbulles) a peu d'interactions avec le polymère. Seules les molécules d'eau à la périphérie du microvolume auront des interactions fortes. Cette faible interaction liquide/polymère n'engendre donc pas de changement dans les propriétés thermo-mécaniques de la résine, ce qui explique la stabilisation de T_g enregistrée malgré une augmentation de la quantité d'eau présente dans le polymère. Par contre, les propriétés mécaniques continuent de chuter en raison des défauts créés. Le phénomène de lessivage, ou perte de matière, est par contre exclu, car la masse initiale se retrouve après séchage dans tous les cas étudiés.

De plus, ces évolutions sont réversibles, dans la mesure où les molécules d'eau peuvent quitter le réseau lors du séchage. Ceci peut donc expliquer la baisse réversible de T_g , paramètre représentatif de l'état de la résine, et des propriétés mécaniques. La T_g est donc un indicateur pertinent permettant de faire le lien entre l'état physico-chimique du constituant de base le plus sensible au vieillissement, à savoir la résine, et les propriétés mécaniques globales du composite. On ne parlera donc pas d'endommagement à proprement parlé dans le cas des modifications constatées au cours du vieillissement, dans la mesure où toutes celles-ci sont réversibles et où aucune perte de matière n'apparaît.

Ce scénario est proposé pour le cas d'un vieillissement en immersion. Il est utile de rappeler que pour des cas moins sévères (humidité relative, immersion à des températures inférieures), le scénario est similaire mais plus simple. Il a en effet été observé que la cinétique d'absorption d'eau est fickienne et qu'il n'y a pas dans ce cas d'accélération de celle-ci suite au plateau de saturation. Par conséquent, les propriétés mécaniques, ainsi que la T_g , n'évoluent plus après avoir atteint une valeur minimale fonction du niveau de saturation en eau. Le même scénario que celui proposé ci-dessus se produit donc dans ce cas, mais sans considérer la dernière phase (pour $t > t_c$). Les conditions de vieillissement ne sont effectivement pas assez sévères pour que se produisent les phénomènes évoqués précédemment (création de microdéfauts) et qui peuvent conduire à une accélération de l'absorption d'eau.

Par contre, le cas de vieillissement dans des conditions plus sévères (typiquement, immersion à des températures supérieures à 80°C pour ce type de résine) n'a pas été analysé dans cette étude. D'après des données de la littérature, déjà exposées dans la section I.1 du chapitre I, des dégradations du type hydrolyse du matériau peuvent se produire et entraîner des pertes de matière [Dewimille, 1981 ; Bonniau, 1984 ; Springer, 1981]. On peut donc dans ce cas proposer un scénario d'évolution semblable à celui présenté ci-dessus mais auquel vient se superposer une cinétique de dégradation traduisant les phénomènes de type hydrolyse.

Finalement, il est mis en évidence une baisse de rigidité du matériau ayant deux origines : une baisse due à l'humidité, qui est réversible, et une baisse due à l'endommagement par fissuration (par sollicitation mécanique), qui est irréversible. Les expériences ont montré qu'il n'y a pas de couplage direct entre ces deux phénomènes, au sens où l'absorption d'eau n'accélère pas la fissuration et la fissuration n'accélère pas le vieillissement. Ainsi, ces deux phénomènes se cumulent et contribuent, séparément, à diminuer la rigidité globale de la structure au cours du vieillissement et/ou d'une sollicitation mécanique.

Il est bien sûr possible que d'autres phénomènes aux effets opposés se cumulent et contribuent à annuler les effets négatifs que l'on cherche à observer. Par exemple, on s'attend logiquement à obtenir une influence directe du vieillissement sur la cinétique d'endommagement, à savoir une fissuration plus précoce et/ou plus rapide en présence d'eau. On sait par contre que la présence d'eau au sein du matériau peut contribuer à une certaine relaxation des contraintes, qui peut elle même retarder l'apparition de fissures. On a alors dans ce cas deux phénomènes aux effets opposés qui s'annulent au final. Il est cependant difficile d'envisager pouvoir dissocier ces phénomènes dans cette étude. Ceci peut être prévu en perspective de ce travail.

Il est alors possible d'écrire l'évolution de rigidité, dans le cadre de notre étude, de la manière suivante (équation 4.2) :

$$\tilde{\tilde{C}} = \tilde{\tilde{C}}^0 - \underbrace{\tilde{\tilde{C}}^H \cdot C_e}_{\substack{\text{Chute de rigidité} \\ \text{due à l'eau} \\ \text{(réversible)}}} - \underbrace{f(d) \cdot \tilde{\tilde{C}}^F}_{\substack{\text{Chute de rigidité due} \\ \text{à la fissuration} \\ \text{(irréversible)}}} \quad (4.2)$$

avec :

- $\tilde{\tilde{C}}^0$: matrice de rigidité du matériau sain (non vieilli et non sollicité mécaniquement)
- $\tilde{\tilde{C}}$: matrice de rigidité du matériau vieilli et endommagé
- C_e : concentration en eau au sein du matériau (%)
- d : densité de fissures (mm^{-1}), représentatif de l'état d'endommagement du matériau.
- $\tilde{\tilde{C}}^H$ et $\tilde{\tilde{C}}^F$: matrices représentant des chutes de rigidité dues à respectivement l'humidité et la fissuration, identifiées à partir des résultats expérimentaux.

Dans la définition de notre modèle de prédiction de durée de vie, l'introduction du vieillissement et de la fissuration doit donc se faire, selon ce type de raisonnement, dans les lois de comportement, sur le comportement élastique. Bien sûr, des cas plus complexes où un couplage tel que décrit ci-dessus existerait doivent pouvoir être traités par notre modèle, qui doit rester général et pouvoir aborder des situations variées. Ces aspects sont traités en détail dans la partie 3 qui suit.

PARTIE 3

SIMULATIONS NUMERIQUES

INTRODUCTION

Dans cette partie, nous nous intéressons à la modélisation du comportement du matériau composite, unidirectionnel ou stratifié, dans le but de prévoir les propriétés mécaniques en continu au cours du vieillissement et/ou sous sollicitation mécanique (pouvant induire de l'endommagement), et ceci pour n'importe quelle condition de vieillissement (température, humidité), autre que celles testées expérimentalement. Le modèle proposé doit donc rester général et pouvoir intégrer les phénomènes de vieillissement et d'endommagement, de manière couplée ou non. Nous abordons tout d'abord dans le chapitre V une présentation du modèle avec notamment les choix faits pour prendre en compte la composante humidité et l'endommagement. Le fonctionnement du modèle permettant le couplage humidité/propriété mécanique est exposé. Nous présentons ensuite dans le chapitre VI les résultats de simulation de diffusion, première étape nécessaire d'un calcul couplé. Puis les résultats de simulation d'essais mécaniques, avec prise en compte séparée puis simultanée de l'humidité et de la fissuration sont exposés dans le chapitre VII.

CHAPITRE V

PRESENTATION DU MODELE DE COMPORTEMENT

V.1 MODELISATION DE L'ENDOMMAGEMENT	128
<i>V.1.1 généralités – Revue bibliographique.....</i>	<i>128</i>
<i>V.1.2 Ecriture du modèle de comportement</i>	<i>132</i>
V.2 PRISE EN COMPTE DE L'HUMIDITE DANS LE MODELE	142
<i>V.2.1 Présentation du problème.....</i>	<i>142</i>
<i>V.2.2. Définition des variables d'état d'un milieu poroélastique</i>	<i>143</i>
<i>V.2.3 Définition d'un milieu poroélastique.....</i>	<i>144</i>
<i>V.2.4 Construction de la fonction d'état. Lois d'état.....</i>	<i>144</i>
<i>V.2.5 Lois de conservation</i>	<i>146</i>
V.3 ECRITURE D'UN PROBLEME AVEC COUPLAGE DIFFUSION ET ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION.....	149
V.4 PRESENTATION DU CALCUL COUPLE SOUS ZEBULON	152

CHAPITRE V

PRESENTATION DU MODELE DE COMPORTEMENT

V.1 MODELISATION DE L'ENDOMMAGEMENT

V.1.1 GENERALITES – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Le phénomène d'endommagement principal que nous avons souhaité étudier est la fissuration intralaminare. Aussi nous orientons cette revue bibliographique sur la modélisation de ces mécanismes.

Généralement, la compréhension des mécanismes de fissuration est abordée de deux manières distinctes :

- Par la mécanique de la rupture quand les fissures ont une taille de l'ordre de celle de la structure dans laquelle elles se développent. Dans ce cas, les auteurs s'attachent à l'étude de leur amorçage et leur propagation.
- Par la mécanique de l'endommagement quand les fissures ont une taille de l'ordre de celle de l'élément de volume du matériau. Dans ce cas, les études menées évaluent la conséquence du phénomène au niveau des propriétés mécaniques du matériau.

Notre modélisation se place dans ce second cadre [Besson, 2001], d'une part du fait de la taille des fissures considérées, d'autre part parce que leur amorçage et leur propagation quasi-complète sont des phénomènes presque confondus, comme observé expérimentalement (cf. chapitre IV).

Les études qui se basent sur la mécanique de l'endommagement utilisent la notion de variables internes d'endommagement. Ces dernières peuvent être scalaires [Ladevèze, 1994], vectorielles [Talreja, 1985] ou tensorielles [Chaboche, 1979].

□ Une description vectorielle

Une difficulté rencontrée dans la modélisation de l'endommagement, en général, est la modification de l'anisotropie du milieu : les symétries matérielles de la microstructure évoluent

avec ce dernier. Par exemple, dans un matériau initialement isotrope, l'apparition de fissures planes, toutes parallèles, fait qu'il devient orthotrope.

Pour le matériau qui nous intéresse, nous pouvons nous affranchir partiellement de cette difficulté : contrairement aux matériaux isotropes (métalliques par exemples) pour lesquels la géométrie de l'endommagement est totalement dépendante du trajet de chargement, dans le cas des milieux fortement anisotrope, cette dépendance est très largement limitée. Par exemple dans le cas de la fissuration transverse, quel que soit le trajet de chargement imposé, les fissures se développent parallèlement aux fibres.

L'approche vectorielle proposée par Thionnet et Renard [Thionnet, 1993] issue de celle de Talreja permet de tenir compte de l'aspect géométrique de l'endommagement. C'est dans le cadre de cette approche que nous allons nous placer par la suite. Ce modèle a tout d'abord été développé pour modéliser l'endommagement au sein d'un pli unidirectionnel. Il a ensuite été étendu à une nappe élémentaire d'un tissu stratifié carbone/époxy comportant deux directions d'endommagement par pli [Aussedat-Yahia, 1997]. Le principe est le suivant : une famille de fissures parallèles peut être décrite par un doublon d'information : une première grandeur caractérise l'état d'endommagement du matériau induit par la présence de cette famille de fissures et un vecteur traduit l'aspect directionnel de l'endommagement (ce vecteur peut par exemple être la normale aux plans des fissures).

De plus, une solution pour obtenir un modèle totalement cohérent est d'utiliser des variables qui s'appuient sur une description microscopique des phénomènes de fissuration et qui sont directement liées à la densité de fissures. Il est nécessaire dans ce cas d'avoir recours à des méthodes d'homogénéisation sur des cellules élémentaires incluant des fissures et représentant l'élément de volume du matériau endommagé. Ces schématisations sont bien adaptées à l'étude de la fissuration des composites pour lesquels on a vu (chapitres I et IV) que l'espace entre fissures est relativement homogène, ce qui permet de définir une cellule élémentaire périodique. Les homogénéisations sont résolues à l'aide de calculs par éléments finis.

□ Influence sur les couches voisines

Pour la modélisation de la fissuration transverse, nous choisissons l'échelle mésoscopique. En supposant que la densité de fissures ne dépend que de la déformation imposée à l'échelle mésoscopique sur le pli, par la suite, nous considérerons qu'il est possible de modéliser de manière isolée le pli d'un stratifié qui s'endommage par fissuration transverse (figure V.1).

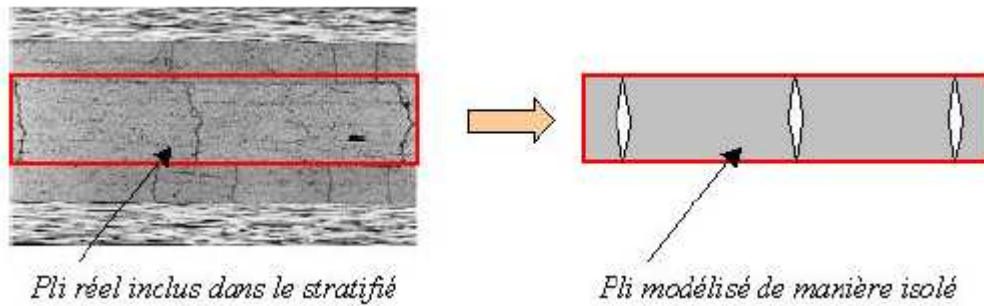


Figure V.1 : Schématisation du pli fissuré pris isolément.

□ Aspect unilatéral de l'endommagement

Initialement, on utilisait un vecteur à direction fixe pour caractériser l'endommagement. Mais afin de prendre en compte finement le caractère unilatéral du dommage, sa direction a été rendue non fixe au moyen de deux variables scalaires. Le but de ces deux variables, qui sont introduites en détail dans le paragraphe suivant, est de donner à la Mécanique de l'Endommagement la notion de mode de sollicitation d'un réseau de micro-fissures identiques, équivalente à la notion de mode de sollicitation d'une macro-fissure rencontrée en Mécanique de la Rupture. Ces deux variables jouent le rôle d'indicateur de l'état des lèvres. Notamment, c'est pour cette raison que la modélisation n'utilise qu'une seule fonction d'état dont la forme classique induit la symétrie du tenseur des contraintes. La condition unilatérale, quant à elle, découle naturellement d'un résultat d'identification. Enfin, les effets conjugués de ces deux variables entraînent une évolution continue du tenseur élastique au passage des états de compression et de traction et il est important de noter que les effets de l'endommagement sont visibles sur toutes les composantes de ce tenseur.

Une illustration de l'aspect unilatéral du dommage est faite figure V.2. On considère un élément de volume d'un matériau élastique contenant une unique famille de fissures parallèles, que l'on sollicite dans le sens normal au plan de celles-ci. Si on impose une traction, les fissures s'ouvrent (figure V.2 : cas a) : le comportement du matériau est celui d'un matériau endommagé. En revanche, si on impose une compression, les lèvres des fissures viennent en contact et transmettent l'effort imposé. Le comportement du matériau est alors équivalent à un matériau vierge de fissures (figure V.2 : cas b). Bien qu'existant, l'endommagement n'est pas actif dans cette direction de sollicitation. Dernier cas de figure, imposons un cisaillement à l'élément de volume. Faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de frottement entre les lèvres des fissures, alors celles-ci peuvent facilement glisser l'une sur l'autre (figure V.2 : cas c). Ainsi, même si les propriétés du

matériau sont restaurées en compression lorsque les fissures sont fermées, elles ne le sont pas en cisaillement.

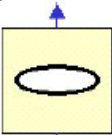
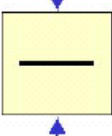
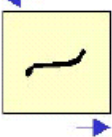
Mode de sollicitation		Restauration des propriétés mécaniques du matériau
Cas a : traction dans la direction normale au plan des fissures		NON
Cas b : compression dans la direction normale au plan des fissures		OUI
Cas c : cisaillement		NON

Figure V.2 : Schématisation de l'aspect unilatéral de l'endommagement.

Il est important de rappeler à ce stade les autres caractéristiques de la fissuration intralaminaire, qui ont été présentées en détail dans le chapitre I et confirmées par nos essais (chapitre IV), et qui doivent également être prises en compte dans le modèle.

❑ Un endommagement directionnel

Les fissures sont parallèles entre elles et parallèles aux fibres.

❑ Evolution et homogénéité de l'endommagement

Entre l'apparition d'une fissure et sa propagation complète, la durée est très brève. Pour cette raison, nous nous intéressons à la multiplication des fissures au sein de la matrice, mais non à leur propagation. Les essais expérimentaux réalisés ont confirmé que la densité de fissures croît de façon monotone jusqu'à atteindre un état dit de saturation où la distance inter-fissures est constante.

Il y a enfin une répartition assez homogène des fissures dans le pli endommagé.

❑ Influence de l'épaisseur des plis

Dans le cadre de notre matériau, à base de tissu de verre, nous avons montré que l'épaisseur du pli n'a pas d'influence sur la densité de fissures (chapitre IV). La variable caractéristique de l'endommagement est donc la densité de fissures d , comme explicité par la suite.

V.1.2 ECRITURE DU MODELE DE COMPORTEMENT

□ Cadre et hypothèses de la modélisation de l'endommagement

Nous allons donc maintenant définir le cadre dans lequel nous allons travailler pour construire un modèle de comportement mécanique incluant le phénomène de fissuration intralaminare.

Dans le cadre de la mécanique des milieux continus, la loi de comportement d'un matériau traduit la réponse de son volume élémentaire représentatif (VER) à une excitation. Les phénomènes dissipatifs ayant été identifiés au cours de l'analyse expérimentale, il convient de statuer sur leur conceptualisation, c'est-à-dire sur la forme mathématique la plus adéquate qui va modéliser chacun d'eux.

On se place dans la suite de l'étude dans le cadre de la modélisation effectuée par Renard et Thionnet [Renard, 1993]. Nous posons ainsi un certain nombre d'hypothèses.

En tout premier lieu, il convient de choisir l'échelle d'écriture du modèle. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que les perturbations induites par la présence d'une fissure dans un pli sur ses voisins sont faibles. L'échelle mésoscopique nous semble alors intéressante comme échelle de travail. C'est une échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique, qui voit la structure comme étant homogène, et l'échelle microscopique, qui voit les hétérogénéités les plus fines présentes dans le matériau. Elle considère le pli d'une stratification comme une entité homogène. Nous allons choisir la stratégie suivante et montrer qu'elle est pertinente : dans un premier temps, nous allons isoler une nappe unidirectionnelle d'un stratifié et modéliser son comportement en supposant qu'un phénomène de fissuration transverse peut s'y développer lors d'une sollicitation ; dans un deuxième temps, ce sera un processus de type multi-échelles (théorie des plaques stratifiées, par exemple) qui se chargera de réaliser l'interaction entre les différentes nappes d'une séquence.

Par ailleurs, nous avons montré que l'apparition des fissures et leur propagation complète sont des phénomènes quasi-simultanés. Pour cette raison, nous ne nous intéresserons pas au problème de la propagation des fissures, mais seulement à leur multiplication. En outre, la fissuration intralaminare est un phénomène diffus. Par ces deux remarques, nous supposerons que toutes les fissures sont identiques. Nous pensons alors qu'il est judicieux de choisir comme cadre de travail celui de la mécanique de l'endommagement. La fissuration intralaminare est alors modélisée comme un phénomène interne. Au milieu réel fissuré, nous substituons un milieu fictif continu et

homogène dont le VER est caractérisé par un ensemble de variables internes traduisant l'état d'endommagement.

Enfin, il a été observé que ce phénomène est peu sensible aux vitesses de sollicitations, nous le considérons donc comme indépendant du temps.

Nous nous plaçons dans l'Hypothèse des Petites Perturbations.

Nous supposons travailler à température constante et que la quantité de chaleur dissipée lors de l'apparition du phénomène (i.e. lors de l'apparition de chacune des fissures) n'engendre pas d'accroissement notable de température susceptible de modifier les caractéristiques du milieu.

La conséquence la plus importante déduite de ces hypothèses est que nous considérons le comportement du milieu comme élastique endommageable : pour un état d'endommagement donné et stable, le comportement du milieu est élastique.

Egalement, compte tenu de la géométrie des structures testées, de faible épaisseur, on se limite à l'écriture du modèle dans le cadre des contraintes planes, qui se traduit avec les notations de Voigt par : $\sigma_3=\sigma_4=\sigma_5=0$

Par la suite, nous adoptons la notation de Voigt et nous travaillons dans le plan (\vec{e}_1, \vec{e}_2) (Chapitre II Figure II.4). Ainsi, seules les composantes du tenseur de contraintes contenues dans le plan considéré sont non nulles.

Notons que les paragraphes suivants s'inspirent très largement de la Partie 1 du Tome 2 du livre « Mécanique et comportements des milieux continus » d'Alain Thionnet, Christiane Martin et Sophie Barradas [Thionnet, 2003].

□ Définition des variables d'état

Rappelons que nous avons fait le choix du repère local suivant : \vec{e}_1 parallèle aux torons de chaîne, \vec{e}_2 parallèle aux torons de trame et \vec{e}_3 perpendiculaire au plan du pli.

En nous basant sur le modèle de Thionnet [Thionnet, 1999], les fissures sont décrites à l'aide d'un vecteur à direction non fixe $\vec{V} = (V_T, V_N)$ qui possède, comme le déplacement de leurs lèvres, deux composantes susceptibles d'être non nulles : en d'autres termes, par un vecteur dont la direction est non fixe. Cela permet, grâce aux composantes V_N et V_T , de prendre en compte des aspects géométriques de l'endommagement, par exemple l'aspect directionnel ou les effets unilatéraux.

$$\begin{cases} V_N(d, m, r) = f(d) \cdot U_N(m, r) \\ V_T(d, m, r) = f(d) \cdot U_T(m, r) \end{cases} \quad (5.1)$$

U_T et U_N sont les sauts de déplacement tangentiels et normaux sur les lèvres de la fissure considérée, comme illustré sur la figure V.3..

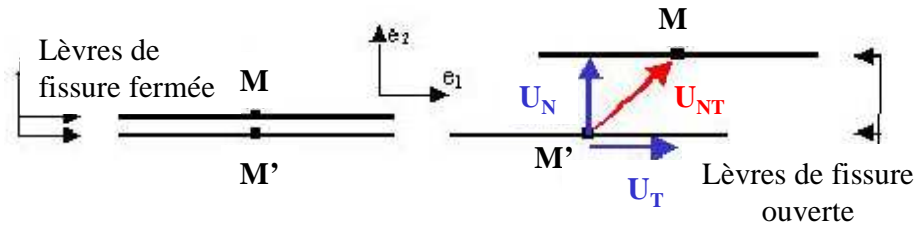


Figure V.3 : Schématisation du saut de déplacement sur les lèvres d'une fissure.

L'endommagement est modélisé à l'aide de trois variables scalaires : d qui quantifie le phénomène et deux autres variables m et r qui décrivent ses aspects géométriques, le vecteur \vec{V} dépendant alors de ces variables.

Nous présentons plus amplement ces variables par la suite. Leurs variables conjuguées sont respectivement A , M et R . Nous utiliserons également le tenseur des déformations élastiques endommageables $\tilde{\epsilon}^{end}$ dont la variable duale est le tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$. En effet, si aucun phénomène dissipatif autre que l'endommagement n'existe dans le matériau, alors le comportement du milieu est de type élastique endommageable, c'est-à-dire que pour un état d'endommagement donné et stable, le comportement du milieu est élastique.

La variable d

En ce qui concerne le phénomène d'endommagement, l'analyse des résultats expérimentaux montre qu'il est judicieux de le décrire quantitativement par une variable scalaire d qui représente la densité de fissures au sein du pli endommagé. Sa variable associée est notée A .

On a les conditions limites suivantes pour d :

- $d = 0$: pli sans aucune fissure
- $d = \infty$: distance interfissure nulle, le pli n'existe plus.

Cette variable est bien caractéristique du phénomène de fissuration transverse, car les résultats trouvés sont indépendants de la position de la couche fissurée dans la séquence d'empilement du composite, de l'épaisseur de la couche et de l'orientation des couches adjacentes.

Les variables m et r

La variable d permet de définir quantitativement l'état d'endommagement du matériau, mais ne nous renseigne pas sur des effets d'unilatéralité. Pour cela, nous introduisons deux nouvelles variables notées m et r (figure V.4).

- m : mode de sollicitation de la famille de fissures parallèles ;
- r : amplitude d'ouverture des fissures dans le mode de sollicitation.

Par analogie avec la notion de mode de sollicitation d'une fissure en Mécanique de la Rupture, nous allons spécifier la notion de mode d'ouverture d'une famille de fissures. Nous sommes en contraintes planes et la normale aux plans des fissures appartient au plan (\vec{e}_1, \vec{e}_2) . Les sollicitations pour l'ouverture ou la fermeture des fissures appartiennent à ce plan. Toutefois, nous supposons que les fissures ne peuvent s'ouvrir lorsque nous sollicitons le matériau dans le sens des fibres (axe local (\vec{e}_1)) ; restent les sollicitations dans le sens (\vec{e}_2) et le cisaillement dans le plan (\vec{e}_1, \vec{e}_2) . Les modes d'ouverture d'une famille de fissures sont donc :

- ❑ Mode I : les fissures sont ouvertes en traction dans le sens normal aux plans des fissures ; nous posons alors $m = 1$;
- ❑ Mode II : les lèvres des fissures sont en contact, mais peuvent subir un cisaillement dans le plan (\vec{e}_1, \vec{e}_2) ; nous posons alors $m = 2$;
- ❑ Mode mixte : les fissures subissent une traction et un cisaillement ; m est alors compris entre 1 et 2.

La variable r quantifie l'ouverture des fissures : lorsque $r = 0$, les fissures sont dans un état libre ; lorsque $r > 0$, les fissures sont ouvertes (en cisaillement, en traction ou les deux).

Nous choisissons r comme étant une fonction de la partie positive de la sollicitation. Ce qui veut dire que nous supposons qu'il existe un lien direct entre l'intensité de la sollicitation et l'amplitude d'ouverture. Grâce à ces deux scalaires, nous allons pouvoir rendre compte des aspects géométriques de l'endommagement, comme son caractère directionnel ou les aspects unilatéraux (figure V.4).

Enfin, les variables associées respectivement à m et r sont appelées M et R .

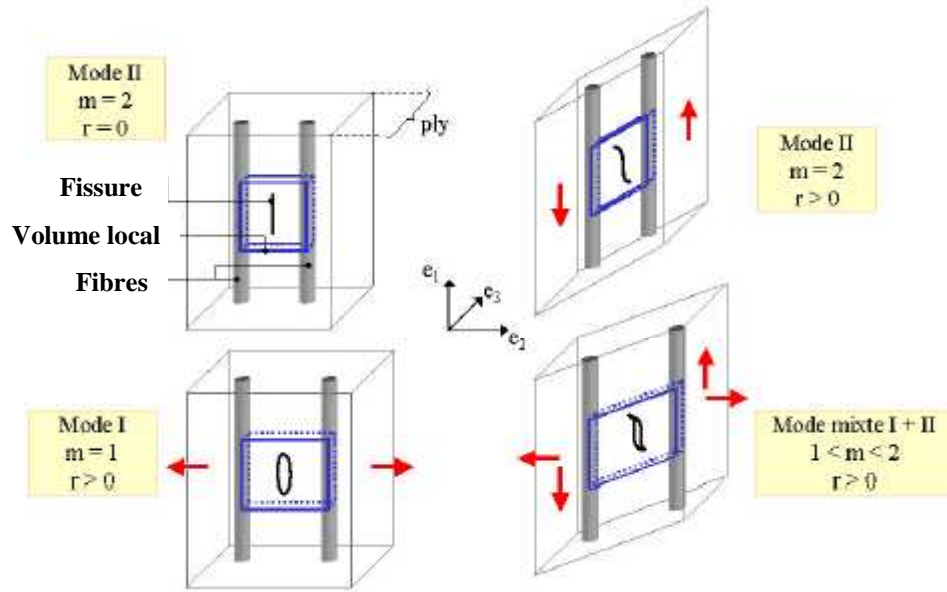


Figure V.4 : Relation entre les variables m , r , et la sollicitation d'une fissure parallèle aux fibres.

□ Bilan des variables d'état et construction de la fonction d'état

Finalement, les variables d'état, caractéristiques de l'endommagement par fissuration, et leurs variables duales, sont les suivantes :

Variables d'état		Variables duales
Externes	Internes	
$\tilde{\varepsilon}^{end}$		$\tilde{\sigma}$
	d	A
	m	M
	r	R

Tableau V.1 : Variables d'état et variables duales, caractéristiques de l'endommagement par fissuration.

A l'échelle mésoscopique, le réseau des fissures, supposées toutes identiques, est schématisé par un vecteur. Toutefois, les variables V_T et V_N ne sont pas des variables d'état mais seulement des variables intermédiaires qui vont aider à l'écriture de la fonction d'état. Ainsi, nous écrivons au niveau mésoscopique, dans le domaine élastique, la fonction énergie libre sous la forme :

$$\Psi(\tilde{\varepsilon}, d, m, r) = \varphi(\tilde{\varepsilon}, \vec{V}(d, m, r)) \quad (5.2)$$

L'écriture des lois d'état et lois complémentaires est donnée par la suite.

Partition de la déformation et du potentiel d'état

Le modèle retenu est généralement basé sur une partition de la déformation totale en trois déformations distinctes : élastique endommageable, viscoélastique et viscoplastique.

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}^{\text{end}} + \tilde{\varepsilon}^{\text{ve}} + \tilde{\varepsilon}^{\text{p}} \quad (5.3)$$

Nous faisons également l'hypothèse d'une partition en trois du potentiel d'état sur le même schéma que celui de la partition de la déformation :

$$\rho\Psi = \rho\Psi^{\text{end}} + \rho\Psi^{\text{ve}} + \rho\Psi^{\text{p}} \quad (5.4)$$

De plus on peut découpler les phénomènes. Chaque potentiel d'état ne dépend donc que des variables associées au phénomène dissipatif qui lui correspond.

Finalement, on a expliqué précédemment que l'on s'intéresse uniquement à la composante élastique endommageable. On a donc un potentiel thermodynamique de la forme donnée par l'équation (5.2).

On peut finalement écrire l'énergie libre sous la forme :

$$\Psi(\tilde{\varepsilon}, d, m, r) = 1/2. \tilde{\varepsilon} : \left(\tilde{C}^0 + f^2(d). \left\{ \tilde{C}^N . U_N^2(m, r) + \tilde{C}^T . U_T^2(m, r) + \tilde{C}^{NT} . U_{NT}^2(m, r) \right\} \right) : \tilde{\varepsilon}$$

$$\text{ou} \quad \Psi(\tilde{\varepsilon}, d, m, r) = 1/2. \tilde{\varepsilon} : \tilde{C}(d, m, r) : \tilde{\varepsilon} \quad (5.5)$$

Le tenseur \tilde{C}^0 est le tenseur élastique du pli non endommagé, \tilde{C} celle du pli fissuré.

Le tenseur \tilde{C}^N visualise la perte de raideur due à la composante V_N de l'endommagement, lorsque les fissures sont ouvertes mais non en cisaillement.

Le tenseur \tilde{C}^T est la perte de raideur due à la composante V_T de l'endommagement, lorsque les fissures sont soumises à un cisaillement mais non ouvertes.

Le tenseur \tilde{C}^{NT} visualise la perte de raideur due au couplage des effets des deux composantes V_N et V_T .

Les sauts de déplacement U_T , U_N et U_{NT} sur les lèvres de fissures sont schématisés figure V.3.

La fonction $f(d)$ est la fonction de lissage des chutes de rigidité en fonction de la variable

$$d. \text{ Nous l'avons choisie [Thionnet, 2003] telle que } f^2(d) = \frac{d}{1+d}.$$

Lorsque $d = 0$, le matériau est sain et il n'y a pas de chute de rigidité. On trouve bien $f(0) = 0$.

De plus $f^2(d)$ est une fonction croissante : plus le matériau est endommagé, plus la chute de rigidité est importante. Enfin sa valeur maximale est 1. Cette fonction a pour avantage de lisser correctement la plupart des chutes de rigidité au sein de matériaux endommagés.

Lois d'état

Comme $\rho\Psi$ est une fonction d'état, on en déduit que :

$$\rho \frac{d\Psi}{dt} = \tilde{\sigma} : \frac{d\tilde{\varepsilon}^{\text{end}}}{dt} + A \frac{d(d)}{dt} + M \frac{dm}{dt} + R \frac{dr}{dt} \quad (5.5)$$

et d'autre part :

$$\rho \frac{d\Psi}{dt} = \frac{d\Psi}{d\tilde{\varepsilon}^{\text{end}}} : \frac{d\tilde{\varepsilon}^{\text{end}}}{dt} + \frac{d\Psi}{d(d)} \frac{d(d)}{dt} + \frac{d\Psi}{dm} \frac{dm}{dt} \quad (5.6)$$

En identifiant ces deux dernières équations, on obtient les lois d'état :

$$\begin{aligned} \sigma &= \rho \frac{d\Psi}{d\tilde{\varepsilon}^{\text{end}}} & A &= \rho \frac{d\Psi}{d(d)} \\ M &= \rho \frac{d\Psi}{d(m)} & R &= \rho \frac{d\Psi}{d(r)} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Second Principe de la Thermodynamique

Notre modèle de comportement doit respecter le Second Principe de la Thermodynamique. Dans le cas d'une transformation isotherme l'inégalité de Clausius-Duhem s'écrit :

$$-\rho\dot{\psi} + \tilde{\sigma} : \dot{\tilde{\varepsilon}} \geq 0 \quad \text{pour toute transformation} \quad (5.8)$$

En utilisant la partition de la déformation et les lois d'état, cette inégalité devient :

$$-A.\dot{d} - M.\dot{m} - R.\dot{r} \geq 0 \quad (5.9)$$

Puisque nous nous plaçons dans le cas où les fissures sont ouvertes ou que les frottements entre leurs lèvres sont nuls, les variables m et r sont non dissipatives. Ceci se traduit par $M = 0$ et $R = 0$. Finalement, l'Inégalité Fondamentale se réduit à :

$$-A.\dot{d} \geq 0 \quad \forall \dot{d} \geq 0 \quad (5.10)$$

Loi d'évolution de l'endommagement

Le phénomène d'endommagement étant supposé indépendant du temps, écrire l'évolution de la variable d en tenant compte de l'inégalité précédente peut se faire à l'aide d'une loi à seuil qui utilise un critère convexe $c(\varepsilon, d, m, r)$ puis par l'écriture de l'hypothèse de cohérence. Ainsi, nous avons choisi un critère de la forme :

$$c(\tilde{\varepsilon}, d, m, r) = A^c(d, m, r) - A(\tilde{\varepsilon}, d, m, r) \leq 0$$

A^c représente la fonction appelée seuil d'endommagement. C'est une propriété du milieu qui est donc à identifier. L'endommagement croît si $c \leq 0$ et $d(c)=0$; On trouve ainsi :

$$d(d) = \frac{-\rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial \varepsilon} d\varepsilon + \left(\rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial m} - \frac{\partial A^c}{\partial m} \right) dm + \left(\rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial r} - \frac{\partial A^c}{\partial r} \right) dr}{\rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial d^2} - \frac{\partial A^c}{\partial d}} \quad (5.11)$$

Conséquences du caractère non-dissipatif des variables m et r

Dans un premier temps, les équations $M = 0$ et $R = 0$ et les expressions obtenues permettent d'affirmer, en invoquant le théorème des fonctions implicites, que nous pouvons écrire au moins localement : $m=m(\tilde{\varepsilon}, d)$ et $r=r(\tilde{\varepsilon}, d)$. Ceci traduit finalement le fait que la géométrie des fissures, définie au niveau mésoscopique par les variables m et r , dépend notamment de la sollicitation, au travers de la variable ε . La donnée de la forme de ces fonctions fait partie de l'identification du modèle.

Identifications

Les méthodes d'identification de différentes variables ne sont pas détaillées ici, car ne faisant pas l'objet de cette étude. Le lecteur pourra trouver plus de détails dans les travaux de A. Thionnet ou ceux de Y. Duplessis Kergomard [Duplessis Kergomard, 2006 ; Thionnet, 2003]. On rappelle simplement ici les choix et hypothèses qui sont posées et les principales écritures retenues.

Identification des fonctions m et r

Les identifications de $m(\tilde{\varepsilon}, d)$ et $r(\tilde{\varepsilon}, d)$ doivent être réalisées au niveau mésoscopique et sont fondées sur le sens que l'on souhaite donner à ces quantités. Les considérations faites sur ces deux variables scalaires ont été données dans le paragraphe précédent (figure V.3).

Le travail s'inspire de l'équation d'un critère classique d'apparition de première fissure pour écrire la fonction $m(\tilde{\varepsilon}, d)$. Pour simplifier le problème, du fait de la forte anisotropie du matériau, nous supposons que la déformation ε_1 n'a pas d'influence sur la géométrie du dommage (mais peut éventuellement en avoir sur sa cinétique d'apparition). Au final, cela signifie que :

- la frontière entre l'état de traction et l'état de compression des lèvres des fissures est décrite par l'équation $\varepsilon_2 = 0$;
- la rupture en mode 1 (i.e. conduisant à l'apparition de fissures dont les lèvres s'écartent) est due exclusivement à ε_2 ;

– la rupture en mode 2, (i.e. conduisant à l'apparition de fissures dont les lèvres sont cisailées) est due exclusivement à ε_6 .

Les écritures proposées sont ainsi de la forme suivante :

$$\text{Si } \varepsilon_2 > 0 : \quad \left\{ \begin{array}{l} m(\varepsilon, d) = \frac{2.\varepsilon_6^2 + \frac{\varepsilon_2^2}{n^2(d)}}{\varepsilon_6^2 + \frac{\varepsilon_2^2}{n^2(d)}} \\ r(\varepsilon, d) = r(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_6^2} \end{array} \right. \quad (5.12)$$

$$\text{Si } \varepsilon_2 \leq 0 : \quad \left\{ \begin{array}{l} m(\varepsilon, d) = 2 \\ r(\varepsilon, d) = r(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon_6^2} \end{array} \right. \quad (5.13)$$

$$\text{avec } n(d) = \frac{\varepsilon_2^c(d)}{\varepsilon_6^c(d)}.$$

Les quantités $\varepsilon_2^c(d)$ et $\varepsilon_6^c(d)$ sont les déformations à rupture du matériau équivalent, dépendantes a priori de l'endommagement.

Lorsque les fissures sont sollicitées en cisaillement pure ($m = 2$) ou en compression, leurs lèvres sont fermées. Ainsi, $m = 2$ caractérise un réseau de fissures cisailé ($r \neq 0$), comprimé ($r = 0$), ou encore simultanément cisailé et comprimé ($r \neq 0$). En ce qui concerne la variable r , elle traduit l'intensité d'ouverture des lèvres des fissures.

Identification numérique du tenseur de comportement

On a vu d'après l'équation (5.2) que le tenseur de comportement du matériau fissuré $\tilde{\tilde{C}}$ pouvait s'écrire suivant l'équation suivante :

$$\tilde{\tilde{C}} = \tilde{\tilde{C}}^0 + f^2(d). \left\{ \tilde{\tilde{C}}^N . U_N^2(m, r) + \tilde{\tilde{C}}^T . U_T^2(m, r) + \tilde{\tilde{C}}^{NT} . U_{NT}^2(m, r) \right\} \quad (5.14)$$

La signification des différentes composantes est donnée dans le paragraphe correspondant.

L'identification complète des fonctions et des coefficients entrant en compte dans la définition des tenseurs $\tilde{\tilde{C}}^N$, $\tilde{\tilde{C}}^T$ et $\tilde{\tilde{C}}^{NT}$ notamment est réalisée par lissage des résultats de calculs d'homogénéisation réalisés sur une cellule représentative du matériau endommagé. Nous ne détaillons pas ici les écritures prenant en compte ces différents coefficients, car elles ne sont pas

nécessaires à notre étude. Les coefficients de la matrice \tilde{C}^0 sont quant à eux des données : ce sont les caractéristiques du matériau vierge d'endommagement.

Identification du seuil d'endommagement

Le processus d'identification de la fonction A^c nécessite la donnée de la courbe de densité de fissures en fonction de la charge appliquée sur un stratifié bien choisi, c'est-à-dire où le comptage des fissures est aisé. Si nous souhaitons prendre en compte le fait que l'énergie nécessaire à la création d'une fissure dépend du mode de chargement, i.e. de m , nous avons besoin de renseignements expérimentaux où la densité de fissures est relevée pour des plis soumis à des valeurs différentes de m : par exemple pour des séquences $(0^\circ, 90^\circ)_s$, $(0^\circ, \pm 30^\circ)_s$, $(0^\circ, \pm 45^\circ)_s$ et $(0^\circ, \pm 60^\circ)_s$. Ensuite, par une procédure inverse, en donnant l'évolution expérimentale des densités de fissures, nous calculons la variable A et nous écrivons qu'au cours du processus d'endommagement : $A = A^c$. Un lissage de ces résultats donne alors la fonction $A^c(d, m)$. L'expression à identifier est de la forme suivante [Thionnet, 1991] :

$$A^c(d, m) = -b(m) \cdot e^{\frac{1}{a(m)} \ln \left(-\ln \left\{ 1 - \frac{d}{c(m)} \right\} \right)} \quad (5.15)$$

Les paramètres a, b et c sont à identifier.

V.2 PRISE EN COMPTE DE L'HUMIDITE DANS LE MODELE

V.2.1 PRESENTATION DU PROBLEME

On souhaite étudier ici un milieu poreux qualifié d'élastique linéaire et notamment, après avoir défini ce que sont ses variables d'état, écrire sa loi de comportement (lois d'état et complémentaires). Dans un premier temps, on ne considère pas le phénomène d'endommagement par fissuration. Pour fixer donc le cadre dans lequel il est en général légitime de modéliser un milieu poreux comme étant élastique linéaire, que l'on qualifiera de poroélastique, on fait en premier lieu l'hypothèse que les transformations qui vont avoir lieu au sein du domaine étudié peuvent être anisothermes mais n'induire aucun phénomène interne.

Il serait possible de prendre en compte également le phénomène de température et de diffusion thermique en plus du phénomène de diffusion. Toutefois, afin de présenter une première modélisation simple, on suppose qu'à chaque instant, la température est uniforme au sein du système étudié, constante et donnée. On néglige donc le phénomène de diffusion thermique et son influence ne se traduit qu'au travers de la modification que la température peut induire sur les propriétés du matériau constituant le système. On néglige notamment, les déformations (et donc les contraintes) qui peuvent naître du fait des dilatations thermiques. Pour toutes ces raisons, on ne fait pas apparaître la modélisation de ce phénomène (c'est-à-dire, les variables entropie et température).

La prise en compte du phénomène de diffusion pouvant, de fait, prendre des formes plus ou moins complexes, on fixe un cadre simplifié de travail (en plus des hypothèses précédentes).

On considère que le milieu considéré est le siège d'un phénomène de diffusion : un milieu indicé "e" diffuse dans un milieu poreux (indiqué "m" s'il est nécessaire de distinguer les deux espèces, non indicé, si la distinction n'est pas nécessaire). On désigne par milieu résultant, le milieu qui est le mélange des deux espèces. On note, pour un point M à l'instant t :

- $C_e(M, t)$, la concentration de l'espèce "e" dans le milieu résultant (homogène à une masse volumique) ;

- $C_m(M, t)$, la concentration de l'espèce "m" dans le milieu résultant (homogène à une masse volumique) ;

- $\rho(M, t)$, la masse volumique du matériau résultant. Selon la loi des mélanges, on a :

$$\rho(M, t) = C_e(M, t) + C_m(M, t) \quad (5.16)$$

On fait les hypothèses de travail suivantes :

• Hypothèse 1 : Du fait de la nature même du phénomène de diffusion, la participation de l'espèce diffusante à la masse volumique du milieu résultant est faible ($C_e(M,t) \ll C_m(M,t)$). Ainsi :

$$\rho(M, t) \approx C_m(M, t)$$

• Hypothèse 2 : On suppose que la masse du milieu "m" au sein du milieu résultant se conserve (pas de phénomène de lessivage) ;

• Hypothèse 3 : Du fait même de la nature du phénomène de diffusion, on estime que le volume occupé par les particules de l'espèce diffusante au sein du milieu résultant est quasiment nul, ou négligeable. En revanche, cela ne présume pas du fait que le milieu résultant puisse changer de volume (phénomène de dilatation) en raison de la présence de cette espèce diffusante.

• Hypothèse 4 : On suppose que la diffusion de l'espèce "e" dans l'espèce "m" se réalise suivant la loi de Fick (D désignant le coefficient de diffusion de l'espèce "e" dans l'espèce "m", \vec{V}_e sa vitesse de diffusion dans le milieu résultant) :

$$\bar{\varphi}_e(M, t) = \rho_e(M). \vec{V}_e(M, t) = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_e(M, t) \quad (5.17)$$

Unités

Les unités des différentes variables considérées sont les suivantes :

$$[C_e] = [C_m] = [\rho] = \text{kg/mm}^3$$

$$[D] = \text{mm}^2/\text{s}$$

$$\vec{V}_e = \text{mm/s}$$

$$\bar{\varphi}_e = \text{kg/mm}^2/\text{s}$$

L'objectif principal de la suite du chapitre est de définir précisément un tel milieu puis de construire ses relations comportementales.

V.2.2. DEFINITION DES VARIABLES D'ETAT D'UN MILIEU POROELASTIQUE

Les phénomènes à prendre en compte au sein d'un milieu qualifié de poroélastique sont ceux de déformation et de diffusion de matière : on fait donc le choix de prendre $\tilde{\epsilon}$ et C_e comme variables d'état. Les variables conjuguées de $\tilde{\epsilon}$ et C_e sont respectivement $\tilde{\sigma}$ et le potentiel μ_e [Thionnet, 2003]. De plus, comme on l'a déjà vu, les variables $\tilde{\epsilon}$ et C_e sont des variables externes (ou observables). Le tableau V.2 récapitule les variables d'état et leurs variables duales considérées dans un problème de diffusion au sein d'un milieu poroélastique.

Variables d'état		Variables duales
Externes	Internes	
$\tilde{\varepsilon}$		
C_e		μ_e

Tableau V.2 : Variables d'état et variables duales, caractéristiques d'un milieu poroélastique.

V.2.3 DEFINITION D'UN MILIEU POROELASTIQUE

On dit qu'un milieu est poroélastique s'il existe un état de référence sans contrainte et sans présence de matière diffusée et si après déformation et/ou variation de la concentration de l'espèce diffusée, le tenseur des contraintes et le potentiel chimique ne dépendent que du tenseur des déformations et de la concentration de l'espèce diffusée, calculés à partir de cet état de référence ; c'est-à-dire, que l'on peut écrire :

$$\begin{cases} \tilde{\sigma} = f_M(\tilde{\varepsilon}, C_e) \text{ avec } f_M(0, 0) = 0 \\ \mu_e = g_M(\tilde{\varepsilon}, C_e) \text{ avec } g_M(0, 0) = 0 \end{cases} \quad (5.18)$$

On dit que le milieu est poroélastique linéaire si ces relations sont linéaires.

V.2.4 CONSTRUCTION DE LA FONCTION D'ETAT. LOIS D'ETAT

Les variables ε et C_e sont les variables naturelles de l'énergie interne et celles de l'énergie libre ψ .

On fait le choix de travailler avec cette dernière fonction. On explicite ici sa construction.

Après linéarisation de la fonctionnelle de comportement en contrainte, on arrive à l'expression suivante de $\tilde{\sigma}$, sous forme tensorielle :

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\tilde{C}} :: \tilde{\varepsilon} + \tilde{H} : C_e \quad (5.19)$$

Compte tenu de la forme de la loi d'état et de l'expression trouvée au paragraphe précédent, il vient :

$$\frac{1}{\rho} \tilde{\sigma} = \frac{\partial \psi(\tilde{\varepsilon}, C_e)}{\partial \tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{\rho} (\tilde{\tilde{C}} :: \tilde{\varepsilon} + \tilde{H} : C_e) \quad (5.20)$$

$$\text{d'où : } \rho \cdot \psi(\tilde{\varepsilon}, C_e) = \frac{1}{2} (\tilde{\tilde{C}} :: \tilde{\varepsilon}) \tilde{\varepsilon} + C_e \tilde{H} \tilde{\varepsilon} + F(C_e) \quad (5.21)$$

où $F(C_e)$ est une fonction à déterminer.

Finalement, les lois d'état sont :

$$\begin{cases} \tilde{\sigma} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\varepsilon}} = \tilde{\tilde{C}} :: \tilde{\varepsilon} + \tilde{H} : C_e \\ \mu_e = \rho \frac{\partial \psi}{\partial C_e} = F'(C_e) + \frac{1}{\rho} \tilde{H} \tilde{\varepsilon} \end{cases} \quad (5.22)$$

On trouve en effet usuellement dans la littérature, la forme de la fonction F' écrite sous la forme : $F'(C_e) = B(x) C_e$. Finalement :

$$\begin{cases} \tilde{\sigma} = \tilde{\tilde{C}} :: \tilde{\varepsilon} + \tilde{H} : C_e \\ \mu_e = B.C_e + \frac{1}{\rho} \tilde{H} \tilde{\varepsilon} \end{cases} \quad (5.23)$$

Définitions et propriétés des différents tenseurs

Le 4-tenseur $\tilde{\tilde{C}}$ et le 2-tenseur \tilde{H} sont respectivement le tenseur élastique et le tenseur de dilatation hydrique du matériau. Ils ne dépendent que du point M traduisant ainsi l'inhomogénéité éventuelle du milieu.

Construction des lois complémentaires

Loi de Fick

Sous les hypothèses faites (aucun phénomène interne), la dissipation volumique intrinsèque est nulle. Ainsi, l'inégalité fondamentale se résume à la positivité, pour toute transformation, de la dissipation thermique volumique, c'est-à-dire :

$$-C_e \cdot \vec{V}_e \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e \geq 0 \quad (5.24)$$

Une possibilité pour vérifier cette inégalité est de prendre : $\vec{\varphi}_e = C_e \cdot \vec{V}_e = -\tilde{\tilde{K}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e$ de telle sorte que l'on puisse écrire la dissipation thermique volumique comme une forme quadratique définie positive. On peut également voir $\tilde{\tilde{K}}(M)$ comme la matrice de l'application linéaire, qui relie les vecteurs flux de matière et gradient du potentiel μ_e . Ce 2-tenseur, noté $\tilde{D}(M)$ par la suite, s'appelle le tenseur de diffusion hydrique du matériau, défini ci-dessus. Cette loi s'appelle la loi de Fick.

Remarque :

Si on suppose que $\mu_e \approx B(x).C_e$ d'après l'équation (5.23), comme écrit dans la littérature, et que le milieu est homogène, c'est à dire que $B(x) = B$, alors la loi complémentaire s'écrit :

$$\vec{\varphi}_e = C_e \cdot \vec{V}_e = -\tilde{D} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_e \quad (5.25)$$

On retrouve ainsi la loi de Fick classiquement écrite.

V.2.5 LOIS DE CONSERVATION

Equation de conservation de la masse

En raison de l'apport d'eau au sein du milieu, l'équation de conservation de la masse, classiquement écrite suivant l'équation (5.26), doit être reconsidérée, en repartant de la définition générale.

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \cdot \text{div } \vec{V} = 0 \quad (5.26)$$

L'équation de bilan de conservation de la masse s'écrit généralement, pour tout domaine $\omega(t)$:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\omega(t)} q(M, t) dx \right) = \int_{\omega(t)} \dot{q}_v(M, t) dx - \int_{\partial\omega(t)} \dot{q}_s(M, t, \vec{n}) dS \quad (5.27)$$

où :

- $q(M, t) = C(M, t)$; c'est donc la concentration (homogène à une masse volumique, selon la définition donnée auparavant) de l'espèce considérée au sein du milieu résultant ;
- $\dot{q}_v(M, t)$ désigne l'apport extérieur de masse sous la forme d'un taux volumique. Ici, ce taux est nul car l'apport de masse ne peut être dû qu'à des particules traversant la frontière du domaine ;
- $\dot{q}_s(M, t, \vec{n})$ désigne la perte (ou le gain) de masse à travers la surface du domaine. On l'écrit $\dot{q}_s = \vec{\phi} \cdot \vec{n}$ où le vecteur $\vec{\phi}$ désigne le flux de matière de l'espèce considérée. On peut écrire ce vecteur de la manière suivante : $\vec{\phi}(M, t) = C(M) \cdot \vec{v}(M, t)$ où $\vec{v}(M, t)$ désigne la vitesse de diffusion de l'espèce considérée dans le milieu résultant.

□ Pour l'espèce "e", il s'agit du flux de matière de l'espèce "e", on a donc : $\vec{\phi}_e = C_e \cdot \vec{V}_e$ (équation (5.25)), ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int_{\omega(t)} C_e dx \right) &= - \int_{\partial\omega(t)} C_e \cdot \vec{V}_e \cdot \vec{n} dS \\ &= - \int_{\omega(t)} \text{div}(C_e \cdot \vec{V}_e) dx \end{aligned} \quad (5.28)$$

L'application du théorème de localisation donne la loi locale de conservation de la masse de l'espèce "e" :

$$\frac{dC_e}{dt} + \text{div}(C_e \cdot \vec{V}_e) = 0 \quad (5.29)$$

Cette formulation donne ainsi l'équation de diffusion de l'espèce "e" dans le milieu.

□ Pour le milieu résultant, l'équation de bilan global s'écrit de la manière suivante:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\omega(t)} \rho \, dx \right) = - \int_{\partial\omega(t)} C_e \cdot \vec{V}_e \cdot \vec{n} \, dS$$

En appliquant le théorème de la divergence sur le second membre de l'équation, on obtient :

$$\int_{\omega(t)} \left\{ \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{V} + \operatorname{div}(C_e \cdot \vec{V}_e) \right\} dx = 0 \quad (5.30)$$

L'application du théorème de localisation donne la loi locale de conservation de la masse :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{V} + \operatorname{div}(C_e \cdot \vec{V}_e) = 0 \quad (5.31)$$

Dans cette dernière expression, si on néglige le dernier terme, on retrouve la loi de conservation de la masse classiquement utilisée (équation 5.26).

Equation de conservation de la quantité de mouvement

On considère que le domaine est soumis à :

- Une densité volumique d'effort, notée $\rho \cdot \vec{f}$
- Une densité surfacique d'effort notée $\sigma \cdot \vec{n}$

On rappelle que l'égalité entre le torseur dynamique (dérivée par rapport au temps du torseur cinétique) et le torseur des efforts (torseur associé aux sollicitations volumiques + torseur associé aux sollicitations surfaciques) doit être vérifiée, soit :

$$\frac{d}{dt} \int_{\omega} \rho \cdot \vec{V} \, dV = \int_{\omega} (\rho \cdot \vec{f}) \, dV + \int_{\partial\omega} \sigma \cdot \vec{n} \, dS \quad (5.32)$$

Après développement et application du théorème de la divergence, on a :

$$\int_{\omega} \left(\frac{d\rho \vec{V}}{dt} + \rho \cdot \vec{V} \cdot \operatorname{div} \vec{V} \right) dV = \int_{\omega} (\rho \vec{f} + \operatorname{div} \sigma) dV$$

L'application du théorème de localisation nous donne l'équation de conservation de la quantité de mouvement (CQM) :

$$\operatorname{div} \sigma + \rho \vec{f} = \rho \vec{\gamma} + \vec{V} \left(\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{V} \right) \quad (5.33)$$

Par simplification et en tenant compte de la loi de conservation de la masse établie précédemment, on arrive ensuite à l'équation suivante :

$$\operatorname{div} \sigma + \rho \vec{f} = \rho \vec{\gamma} + \vec{V} \cdot \operatorname{div} (D \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} C_e)$$

En première approximation, on peut négliger le dernier terme. On retrouve l'équation classique de conservation de la quantité de mouvement :

$$\operatorname{div} \sigma + \rho \vec{f} = \rho \vec{\gamma} \tag{5.34}$$

V.3 ECRITURE D'UN PROBLEME AVEC COUPLAGE DIFFUSION ET ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION

Après présentation de l'écriture du modèle dans le cadre de l'élasticité endommageable (sans prise en compte de l'humidité) (section V.1) puis dans le cadre de la poroélasticité (sans prise en compte de l'endommagement par fissuration) (section V.2), on se propose ici d'établir les principales relations permettant de prendre simultanément en compte ces deux problèmes.

On considère donc un milieu composite, soumis à des sollicitations extérieures environnementale et mécanique, qui est donc le siège d'un phénomène de diffusion et d'endommagement par fissuration intralaminare.

On rappelle tout d'abord la nature des différentes sollicitations surfaciques :

- La concentration en eau C_e
- Le flux de matière $\vec{\Phi}_e$ c'est à dire $\vec{\Phi}_e \cdot \vec{n}$
- Un vecteur densité surfacique d'effort \vec{F}
- Un vecteur déplacement \vec{U}

En plus, le domaine peut être soumis à une densité volumique d'effort, notée $\rho \cdot \vec{f}$.

On suppose que la concentration de l'espèce "e" ainsi que l'endommagement par fissuration modifient les caractéristiques élastiques du matériau. Ainsi les variables d'état sont les suivantes :

Variables d'état		Variables duales
Externes	Internes	
$\tilde{\epsilon}$	D	$\tilde{\sigma}$
C_e		μ_e
		A

Tableau V.3 : Variables d'état et variables duales ; problème couplant endommagement par fissuration et diffusion d'eau.

Pour simplifier les écritures, on ne considère pas ici les variables m et r. Leurs spécificités et les relations les prenant en compte ont été établies dans la section V.1. La variable d'endommagement d suffit ici à considérer le phénomène de fissuration.

On a donc un potentiel d'état qui s'écrit :

$$\Psi(\tilde{\epsilon}, C_e, d) = 1/2 \cdot \tilde{\epsilon} : \tilde{C}(C_e, d) : \tilde{\epsilon} + \tilde{H} \cdot C_e \cdot \tilde{\epsilon} + \frac{1}{2} B \cdot C_e^2 \quad (5.35)$$

On peut donc écrire :

$$\rho \frac{d\Psi}{dt} = \tilde{\sigma} : \frac{d\tilde{\varepsilon}}{dt} + A \frac{d(d)}{dt} + \mu_e \frac{dC_e}{dt}$$

Le problème consiste à trouver, en tout point du domaine, les inconnues suivantes :

- le déplacement \bar{u}
- le tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$
- le vecteur flux de matière $\bar{\varphi}_e$
- la concentration C_e
- la densité de fissures d

Ces inconnues doivent vérifier les équations locales données ci-dessous. Ces relations découlent logiquement des relations établies dans les deux sections V.1 et V.2, on ne donne donc pas ici les étapes et hypothèses nécessaires pour les obtenir.

□ Les lois d'état :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\sigma} = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \tilde{\varepsilon}} = \tilde{C}(C_e, d) : \tilde{\varepsilon} + \tilde{H} C_e \\ \mu_e = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial C_e} = B C_e \text{ (simplification)} \\ A = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial d} = \frac{1}{2} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial d} \tilde{\varepsilon} \tilde{\varepsilon} \end{array} \right. \quad (5.36)$$

□ Les lois de conservation :

- Equation locale d'équilibre :

$$\overrightarrow{\text{div}} \tilde{\sigma} + \rho \vec{f} = \vec{0}$$

- Equation de conservation de la masse de l'espèce "e" :

$$\frac{dC_e}{dt} + \text{div}(C_e \bar{V}_e) = 0$$

□ Les lois complémentaires :

$$\bar{\varphi}_e = -\tilde{D} \text{grad } C_e$$

Ecriture de la loi d'évolution de l'endommagement

On se place ici dans un cadre général où diffusion d'eau et endommagement par fissuration sont des phénomènes directement couplés, c'est à dire que la présence d'eau est susceptible de créer des endommagements irréversibles au sein du matériau et modifier ainsi la cinétique d'endommagement. On verra par la suite que ce cas de figure n'est pas forcément celui rencontré

pour tous les matériaux, notamment celui de l'étude. L'écriture pourra alors être simplifiée si ces deux phénomènes sont découplés, c'est à dire si la présence d'eau ne contribue pas à la création de fissures.

Dans le cas général, la loi d'évolution est donc différente de celle établie dans la section V.1, de part la prise en compte de la variable C_e . L'hypothèse de cohérence est ainsi la suivante (on rappelle qu'on ne considère pas les variables m et r pour plus de clarté).

L'endommagement croît si :

$$c(\epsilon, C_e, d) = A_f^c(C_e, d) - A_f(\epsilon, C_e, d) \leq 0$$

$$dc(\epsilon, C_e, d) = 0$$

On a donc :

$$\begin{aligned} dc &= \frac{\partial c}{\partial \epsilon} d\epsilon + \frac{\partial c}{\partial C_e} dC_e + \frac{\partial c}{\partial d} dd \\ &= -\frac{\partial A_f}{\partial \epsilon} d\epsilon + \left(\frac{\partial A_f^c}{\partial C_e} - \frac{\partial A_f}{\partial C_e} \right) dC_e + \left(\frac{\partial A_f^c}{\partial d} - \frac{\partial A_f}{\partial d} \right) dd \end{aligned}$$

d'où :

$$dd = \frac{\frac{\partial A_f}{\partial \epsilon} d\epsilon - \left(\frac{\partial A_f^c}{\partial C_e} - \frac{\partial A_f}{\partial C_e} \right) dC_e}{\left(\frac{\partial A_f^c}{\partial d} - \frac{\partial A_f}{\partial d} \right)} \quad (5.37)$$

En considérant l'écriture des lois d'état, on obtient :

$$dd = \frac{\frac{\partial \tilde{C}}{\partial d} \epsilon d\epsilon - \left(\frac{\partial A_f^c}{\partial C_e} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial d \partial C_e} \epsilon \epsilon \right) dC_e}{\frac{\partial A_f^c}{\partial d} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial d^2} \epsilon \epsilon}$$

L'identification du modèle consiste ainsi à identifier les composantes $A_f^c(C_e, d)$ et $\tilde{C}(C_e, d)$.

V.4 PRESENTATION DU CALCUL COUPLE SOUS ZEBULON

Le logiciel de modélisation par éléments finis ZeBuLoN, développé au centre des matériaux, a été utilisé pour la réalisation des simulations numériques de cette étude. La simulation d'un essai hydromécanique, c'est à dire la prise en compte du vieillissement dans un calcul mécanique, se décompose en deux calculs distincts. Le schéma de ce processus est représenté sur la figure V.5. Le premier calcul constitue la simulation de la diffusion d'eau, à partir des propriétés diffusionnelles du matériau et des conditions aux limites hygrométriques (et thermiques) imposées en surface. Les résultats de cette première étape, exprimés sous la forme de champs de concentration d'eau au sein de la pièce, définissent les conditions de sollicitation (autres que mécaniques) du second calcul, qui constitue la simulation hydromécanique proprement dite, puisqu'elle fournit les champs de déformation et de contrainte, à partir des lois de comportement du matériau, telles que définies dans les paragraphes précédents. C'est également en entrée de ce calcul mécanique que l'on introduit la dépendance des propriétés matériaux, constantes élastiques en l'occurrence, en fonction de la concentration d'eau. Le schéma de la figure V.6 précise cette méthode. On considère un découpage, suivant l'épaisseur, en tranches fictives comme illustré sur le schéma. Ainsi, pour un profil d'eau non uniforme dans l'épaisseur, issu du calcul de diffusion, chaque tranche (ou chaque point de la structure) est caractérisée par un taux d'humidité bien défini. Connaissant les lois de variation des différentes constantes élastiques (ou plus généralement une propriété P) en fonction de la variable humidité, déterminées expérimentalement, il est alors possible d'attribuer à chaque tranche les paramètres mécaniques P_i correspondant au taux d'humidité présent localement. Ainsi les propriétés mécaniques sont connues en chaque nœud de la structure. On procède alors au calcul des propriétés P du matériau global connaissant les propriétés P_i de chaque tranche (ou en chaque nœud de la structure).

On comprend alors l'intérêt d'avoir effectué des essais expérimentaux de traction sur éprouvettes saturées en eau en humidité relative (cf. chapitre IV). On peut effectivement considérer que chaque point ou chaque tranche fine est dans un état saturé en eau, à un certain niveau qui peut être différent de celui des tranches voisines. Il est donc important d'introduire, pour le calcul mécanique, des données matériau qui ont été déterminées sur éprouvettes saturées en eau.

De plus, si l'on s'était contenté de vieillissement en immersion, les niveaux d'eau absorbée obtenus auraient été trop importants ; par contre, en humidité relative, les niveaux atteints à saturation, pour les faibles humidités relatives, sont faibles, ce qui permet de connaître les

propriétés des tranches les plus à cœur, pour lesquelles les niveaux d'humidité sont les plus faibles (du moins lors des premiers temps de diffusion).

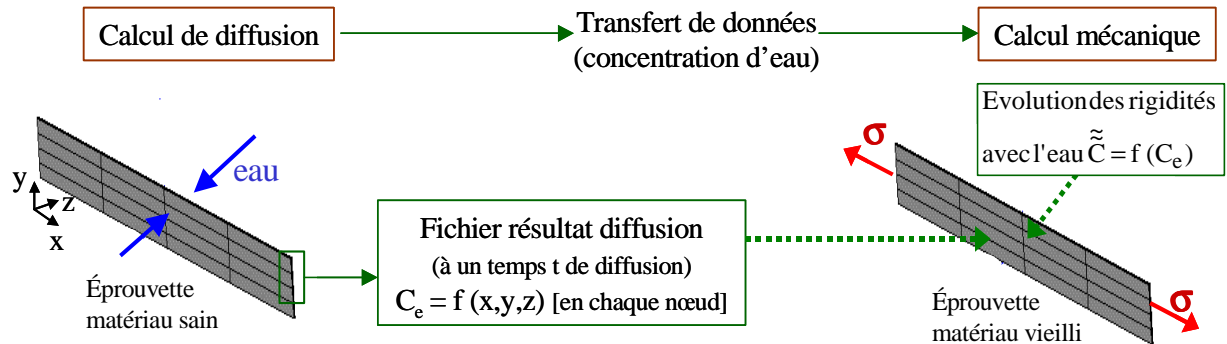


Figure V.5 : Schéma de principe des calculs couplés mécanique-diffusion.

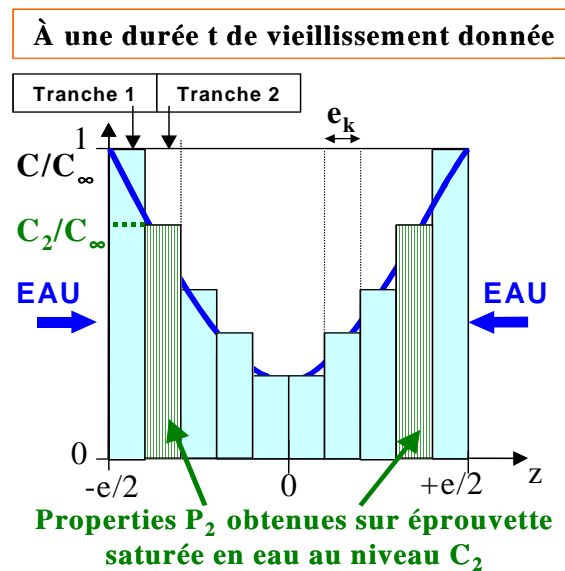


Figure V.6 : Méthode de découpage en tranches fictives suivant l'épaisseur et attribution des propriétés mécaniques à chacune.

Ce chapitre a permis de présenter en détail le modèle de comportement développé dans cette étude. La prise en compte de la variable humidité est une avancée importante dans l'écriture du modèle et les possibilités offertes par le code de calcul ZeBuLoN. On a pu voir successivement comment est considéré le phénomène de fissuration intralaminare seul, puis le phénomène de diffusion d'eau seul, enfin le couplage des deux composantes, dans la formulation des différentes équations constitutives du modèle.

Nous abordons par la suite les résultats obtenus par les simulations réalisées lors de cette étude, suivant le schéma proposé ci-dessus. Les résultats issus des calculs de diffusion sont présentés

dans le chapitre VI, puis ceux issus des calculs mécaniques, avec prise en compte de l'humidité et de la fissuration de manière couplée ou non, dans le chapitre VII.

CHAPITRE VI

SIMULATIONS DE DIFFUSION

VI.1 DEMARCHE DU CALCUL DE DIFFUSION	156
VI.2 VISUALISATION DES RESULTATS	157
VI.3 DIFFERENTS CAS TRAITES.....	163
<i>VI.3.1 Diffusion suivant plusieurs directions (diffusion 3D).....</i>	<i>163</i>
<i>VI.3.2 Diffusion isotherme avec conditions d'humidité non symétriques.....</i>	<i>165</i>
<i>VI.3.3 Diffusion anisotherme avec conditions d'humidité symétriques.....</i>	<i>168</i>
<i>VI.3.4 Prise en compte d'une couche de gelcoat.....</i>	<i>170</i>
VI.4. CYCLES ABSORPTION-SECHAGE ET SUCCESSION DE CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT DIFFERENTES.....	173
VI.5. SIMULATION DE CYCLES DE VOL DE TYPE AVION SUPERSONIQUE	174
VI.6 CONCLUSION.....	179

CHAPITRE VI

SIMULATIONS DE DIFFUSION

Comme explicité dans le chapitre précédent, la première étape d'un calcul couplé diffusion-mécanique consiste à modéliser le processus de diffusion de l'eau à travers l'épaisseur d'une géométrie donnée. Après présentation de la démarche de ce type de calcul, nous exposons les résultats obtenus pour différents cas : des premiers cas simples de diffusion 1D permettant de valider la démarche, puis des cas de diffusion 2D et 3D. Puis nous montrons les possibilités pour prendre en compte une diffusion dissymétrique (température et/ou humidité non uniforme sur toute la surface extérieure de la pièce), notamment s'il y a un gradient de température suivant l'épaisseur ; également prendre en compte, dans le processus de diffusion, la présence de couches de matériaux différents, par exemple une couche de liner (ou gelcoat) en plus du matériau composite. Des simulations de cycles multiples de vieillissement/séchage, de cycles de successions de conditions de vieillissement différentes sont ensuite présentées. Enfin, une simulation reproduisant les conditions de vol d'un avion supersonique est proposée.

VI.1 DEMARCHE DU CALCUL DE DIFFUSION

On part d'un état de diffusion de départ connu, profil d'eau non uniforme, état saturé en eau, ou le plus souvent état sec si l'on veut suivre la cinétique d'absorption globale. Les paramètres à mentionner pour le calcul, récapitulés dans le schéma de la figure VI.1 pour le cas d'une diffusion 1D, sont les suivants :

- L'épaisseur de la pièce, ou épaisseur de diffusion, paramètre géométrique qui a une influence directe sur la durée de vieillissement nécessaire pour arriver à saturation.
- Les conditions aux limites (en terme de vieillissement) imposées sur les surfaces extérieures : température et taux d'humidité HR.
- Les paramètres matériau : le coefficient de diffusion D et le niveau de saturation en eau susceptible d'être atteint, C_e^{sat} . Pour les conditions de vieillissement (température, taux d'humidité) que l'on veut simuler, soit ces valeurs sont connues car correspondant

à celles étudiées expérimentalement, soit elles sont estimées à partir des relations établies expérimentalement, $D=f(T)$ et $C_e^{sat}=f(HR\%)$ (voir chapitre III). Les valeurs de ces deux paramètres ne sont donc pas à mentionner directement mais sont calculées à partir des conditions de vieillissement considérées.

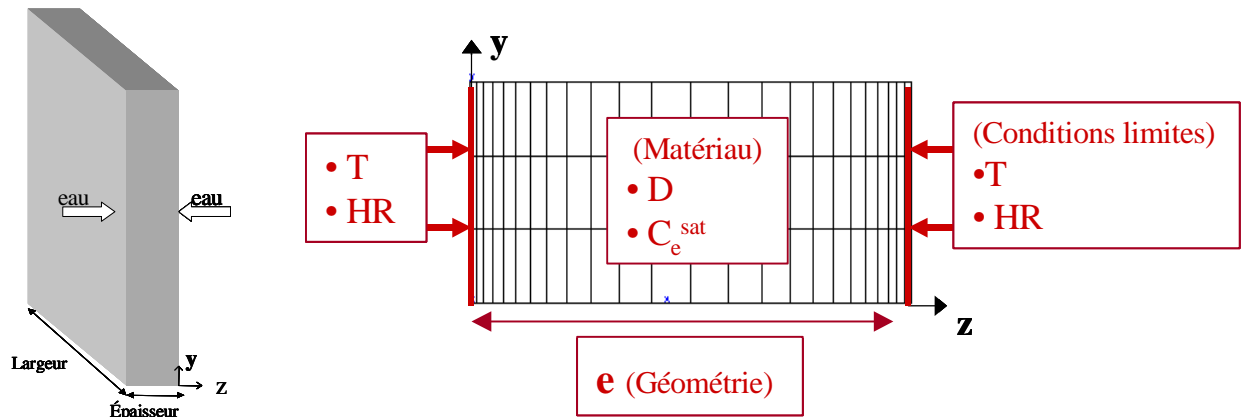


Figure VI.1 : Paramètres intervenant dans le calcul de diffusion. Cas d'une diffusion 1D.

D'après les résultats expérimentaux, le matériau de l'étude suit une cinétique d'absorption d'eau de type fickien (voir chapitre III). La loi de Fick implémentée dans ZeBuLoN est donc considérée dans tous nos calculs.

VI.2 VISUALISATION DES RESULTATS

A l'issue du calcul de diffusion, différentes visualisations des résultats sont possibles. Elles sont données ci-après pour un exemple de diffusion 1D, suivie pendant 31 jours, pour les conditions suivantes (tableau VI.1) :

Épaisseur	2.15mm
Température	60°C (d'où $D=7.5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$)
Taux d'humidité relative HR	100% (d'où $C_e^{sat} = 1.2\%$)

Tableau VI.1 : Exemple de paramètres intervenant dans un calcul de diffusion (présenté ci-dessus).

Carte de la variable humidité C_e en tout point de la pièce à une durée t de diffusion.

Un exemple de résultat, pour les conditions mentionnées dans le tableau ci-dessus, est proposé sur la figure VI.2, avec les cartes de la variable humidité C_e à différentes échéances de vieillissement (i.e. de diffusion) (entre 1 et 31 jours). Ainsi, on peut connaître, pour une durée de vieillissement donnée, la valeur de la concentration en eau C_e en n'importe quel nœud de la structure et par conséquent le profil d'eau à travers l'épaisseur.

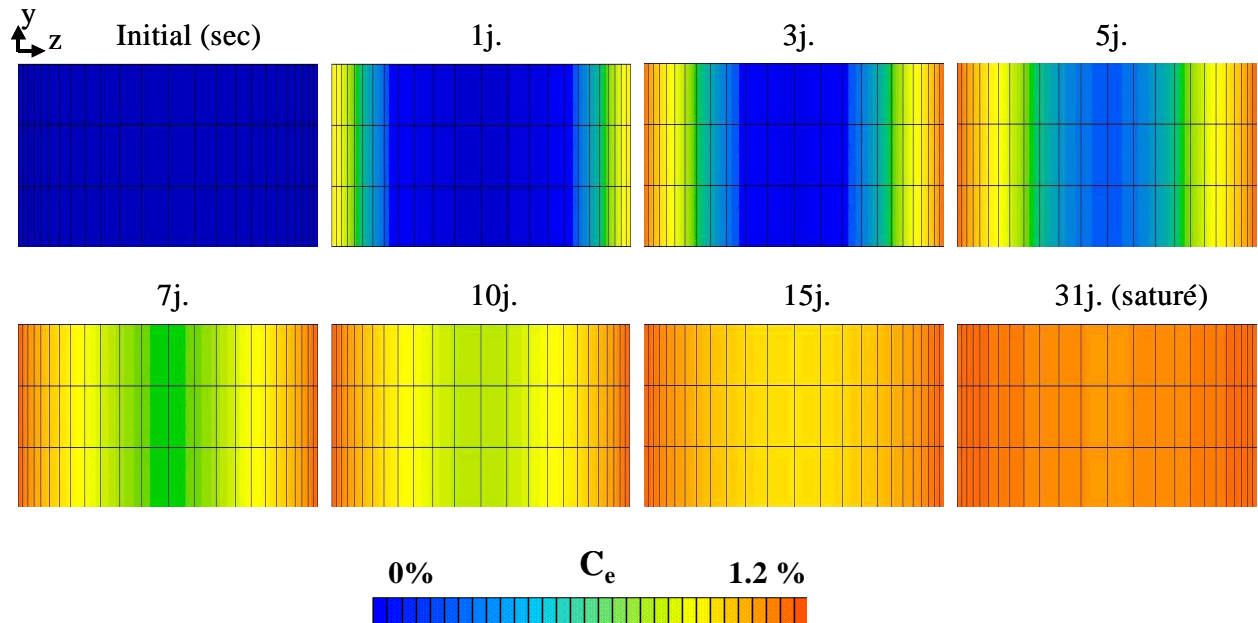


Figure VI.2 : Carte de la variable humidité C_e en tout point de l'épaisseur de la pièce, à différentes durées de vieillissement (en jours, indiqué pour chaque carte), pour un calcul de diffusion 1D et les conditions données dans le tableau VI.1.

Profil d'eau suivant l'épaisseur de la pièce à une durée t de diffusion

Un exemple de résultat est donné sur la figure VI.3, toujours pour les mêmes conditions de calcul. Les profils d'eau suivant l'épaisseur sont représentés après différents temps de diffusion (de 1 à 30 jours). On connaît ainsi la répartition de l'eau suivant l'épaisseur de la pièce après une durée de vieillissement donnée.

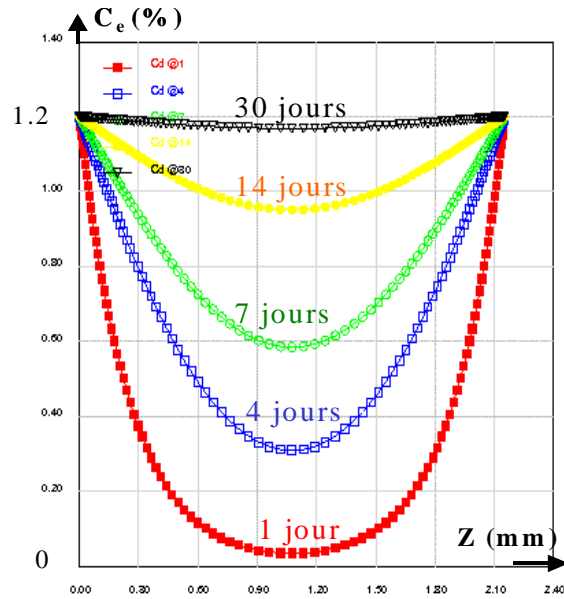


Figure VI.3 : Profils d'eau à travers l'épaisseur pour différentes durées de vieillissement (simulé).
Les conditions sont mentionnées dans le tableau VI.1.

Evolution au cours du temps de la concentration d'eau en un point donné

Il est aussi possible de visualiser, au cours du temps de diffusion, l'évolution de la concentration d'eau en un point particulier. Un exemple, avec les mêmes conditions de calcul que précédemment (données dans le tableau VI.1), est donné par la figure VI.4, où sont représentées les évolutions de la variable C_e (concentration d'eau) en différents points de l'épaisseur. On voit ainsi que les zones près du bord (z/e faible) atteignent rapidement un niveau de saturation. Le temps pour atteindre ce même niveau est d'autant plus élevé que le point considéré se trouve proche du cœur du matériau, le cœur étant la partie médiane suivant l'épaisseur, c'est à dire la zone la plus éloignée de la surface et donc de la source d'humidité.

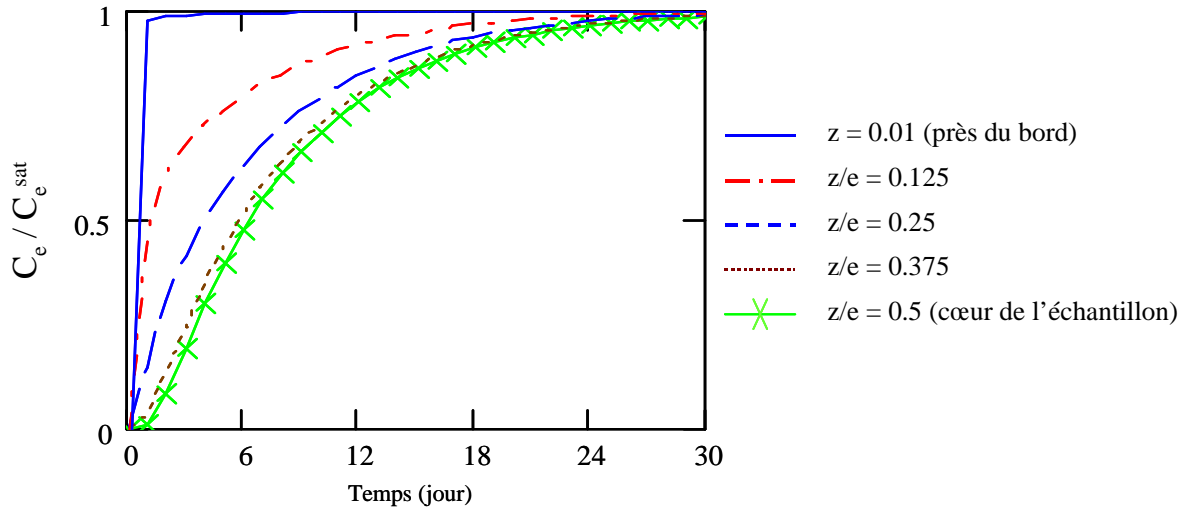


Figure VI.4 : Evolution, en continu au cours du temps de diffusion, de la concentration d'eau C_e en différents points suivant l'épaisseur (donnés par z/e).

Détermination de la cinétique d'absorption d'eau

Une autre donnée importante obtenue à l'issue d'un calcul de diffusion de ce type est la cinétique d'absorption d'eau. En effet, si l'on intègre la variable humidité C_e sur tout le volume de la structure considérée, on obtient la quantité d'eau globale absorbée à un instant donné (M_t), qui correspond à la variable mesurée expérimentalement lors des pesées, à savoir la masse d'eau reprise. Cela permet ainsi une comparaison directe entre simulation numérique et mesures expérimentales. Un exemple est donné sur la figure VI.5, pour un vieillissement à 60°C-100%HR. Il apparaît un très bon accord entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques. D'autres comparaisons, pour différentes conditions de diffusion, montrent également un très bon accord, ce qui permet de valider le calcul de diffusion mis en place.

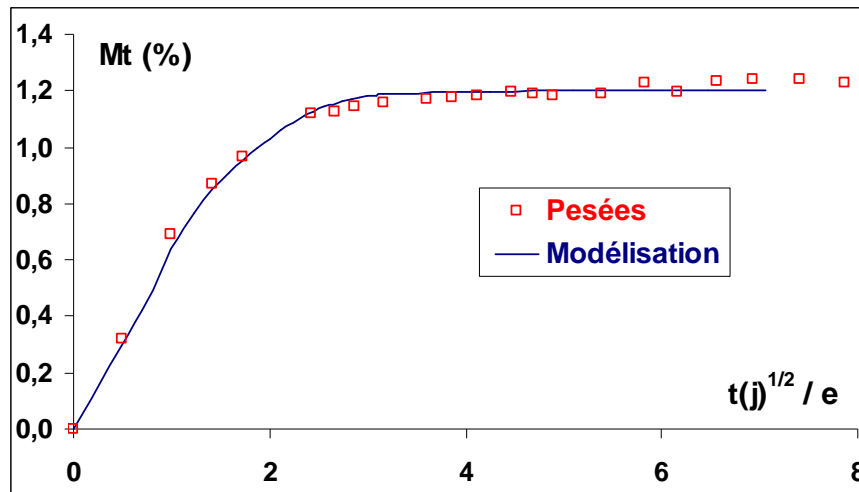


Figure VI.5 : Cinétique d'absorption d'eau, à 60°C-100%HR ;
Comparaison entre simulation numérique et résultats issus de pesées.

A partir de ces représentations, différentes informations peuvent être obtenues.

Pour des conditions de vieillissement données, on peut connaître le temps de vieillissement nécessaire pour atteindre la saturation ; Dans l'exemple donné, il faut environ 30 jours pour atteindre la saturation.

Pour une durée de diffusion donnée, on peut aussi estimer quelle fraction de l'épaisseur est encore sèche ou à un taux d'humidité inférieur (ou supérieur) à un taux critique d'humidité. Dans l'exemple précédent, on voit que le cœur de la pièce reste totalement sec pendant 2 jours environ, ou bien encore qu'il reste à un niveau inférieur à 50% du niveau de saturation pendant environ 7 jours.

Influence de la température et de l'épaisseur

Bien sûr, ces informations tirées des essais de simulation dépendent directement de la température et de l'épaisseur. Si la température diminue ou si l'épaisseur augmente, le temps pour arriver à saturation va augmenter ; de même, la zone de cœur restera sèche plus longtemps. Différentes simulations ont donc été réalisées, en faisant varier tantôt l'épaisseur, tantôt la température imposée. Les graphiques suivants permettent par exemple de visualiser et quantifier l'effet de ces deux paramètres sur le temps pour arriver à saturation (figure VI.6) et sur le temps pendant lequel le cœur reste sec (figure VI.7). D'autres évaluations sont bien sûr possibles en fonction des renseignements recherchés par l'utilisateur.

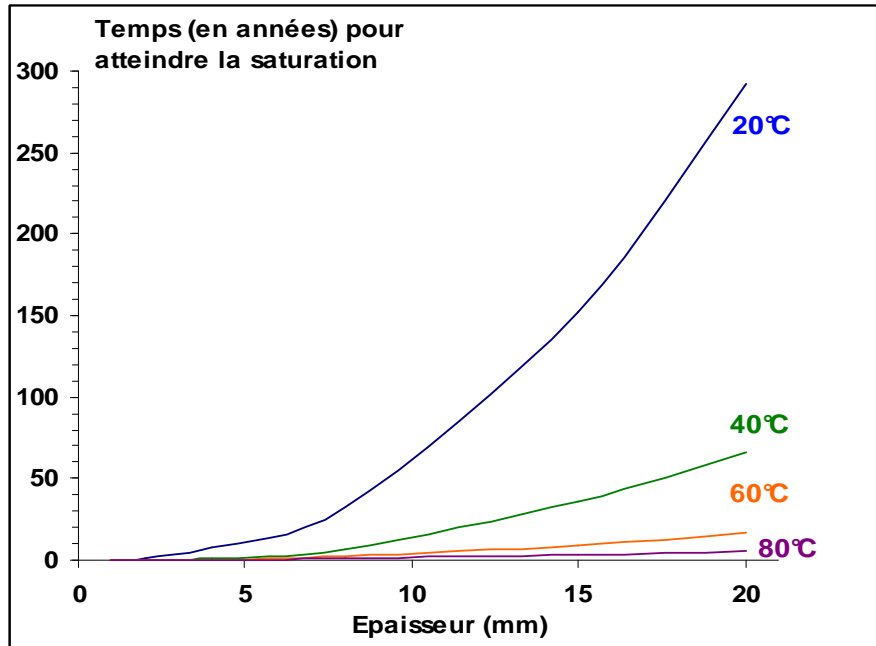


Figure VI.6 : Temps de vieillissement nécessaire pour atteindre la saturation en eau en fonction de l'épaisseur, pour différentes températures. Résultats issus de calculs de diffusion.

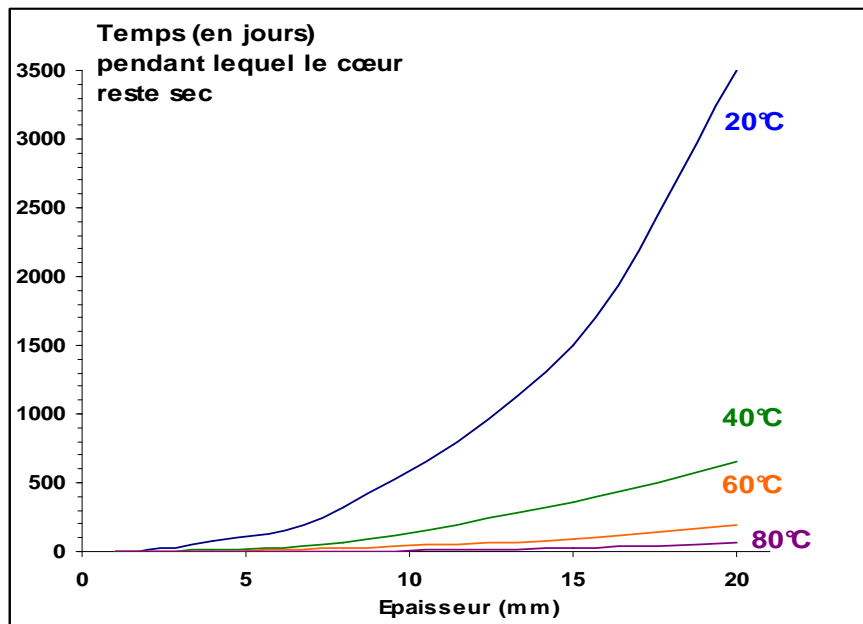


Figure VI.7 : Temps de vieillissement pendant lequel le cœur du matériau reste sec, en fonction de l'épaisseur, pour différentes températures. Résultats issus de calculs de diffusion.

Concernant ces exemples présentés, il apparaît tout d'abord que les variations en fonction de l'épaisseur sont exponentielles pour toutes les conditions. Le temps pour arriver à saturation augmente très rapidement avec l'épaisseur. A 40°C par exemple, il suffit d'un mois de vieillissement pour atteindre le niveau de saturation pour une épaisseur de 1mm alors qu'il faut un an et demi pour 4mm, plus de 7 ans pour 8mm, 36 ans pour 15mm et 66 ans pour 20mm. Pour

cette même température, on voit aussi que le cœur peut rester totalement sec pendant une durée non négligeable. Par exemple 17 jours pour une épaisseur de 4mm ou 1an pour 15mm. On observe également clairement l'effet de la température. Ces différents temps estimés diminuent effectivement très rapidement si la température augmente, ce qui est la conséquence directe du fait que la diffusion est un processus thermoactivé et que le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius (voir chapitre III). Un exemple pour une épaisseur de 15mm : le temps pour atteindre la saturation en eau passe de 152 ans à 20°C à 36 ans à 40°C, 9ans à 60°C ou 3ans à 80°C.

VI.3 DIFFERENTS CAS TRAITES

Comme indiqué en introduction de ce chapitre, nous cherchons à avoir un modèle permettant de traiter des cas différents en terme de diffusion. C'est l'objet des paragraphes suivants qui présentent les possibilités offertes par le modèle concernant différents cas particuliers de calculs de diffusion, autres que le cas simple d'une diffusion 1D avec conditions de vieillissement symétriques et invariantes dans le temps tel que vu jusqu'à présent. Les cas suivants sont successivement présentés :

- ❑ Diffusion suivant plusieurs directions
- ❑ Diffusion isotherme avec conditions d'humidité non symétriques
- ❑ Diffusion anisotherme avec conditions d'humidité symétriques
- ❑ Prise en compte d'une couche de gelcoat (i.e. liner)
- ❑ Cycles absorption-séchage et succession de conditions de vieillissement différentes
- ❑ Simulation de cycles de vol de type avion supersonique

VI.3.1 DIFFUSION SUIVANT PLUSIEURS DIRECTIONS (DIFFUSION 3D)

Les résultats présentés précédemment considéraient une diffusion unidirectionnelle, suivant l'épaisseur. Il est possible de considérer, dans le modèle, une diffusion suivant les autres directions. Il suffit d'imposer des conditions d'humidité, non plus seulement sur les deux faces latérales, mais sur toutes les faces extérieures de la structure. Les problèmes de coin (conditions aux limites en terme d'humidité et de température qui se multiplient sur les arêtes et les sommets) ont été résolus à ce stade là. Un exemple de résultat est donné sur la figure VI.8, pour une éprouvette sur laquelle on impose des conditions de vieillissement sur toutes les faces. La conséquence est que les surfaces sont saturées en eau immédiatement, et la visualisation des

profils d'eau devient impossible sur ces faces. La solution est d'observer un quart d'éprouvette et ainsi pouvoir observer la variable humidité C_e au cœur de la structure, comme indiqué sur la figure.

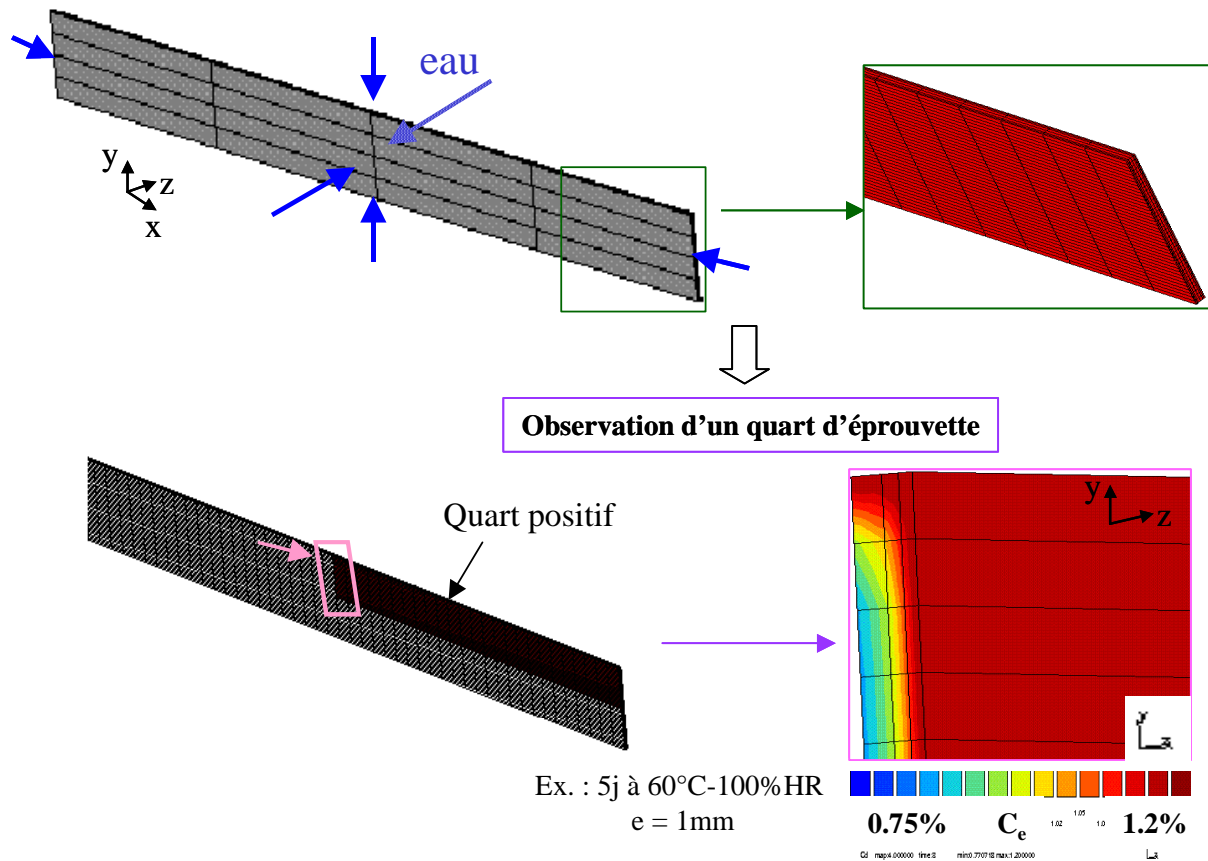


Figure VI.8 : Schéma de définition et d'observation des résultats (carte de la variable humidité C_e) pour un calcul de diffusion 3D sur éprouvette simple de traction.

La détermination de la cinétique d'absorption est également possible, comme explicité dans la section VI.2. Un exemple est donné dans la figure VI.9, pour un vieillissement à 60°C-100%HR, où la comparaison est faite entre résultats expérimentaux (pesées), calcul de diffusion 1D et calcul de diffusion 3D. On voit une très bonne concordance entre les résultats. Ceci confirme que la diffusion suivant les faces de plus faibles dimensions peut être négligée, comme évoqué par les résultats expérimentaux (cf. chapitre III).

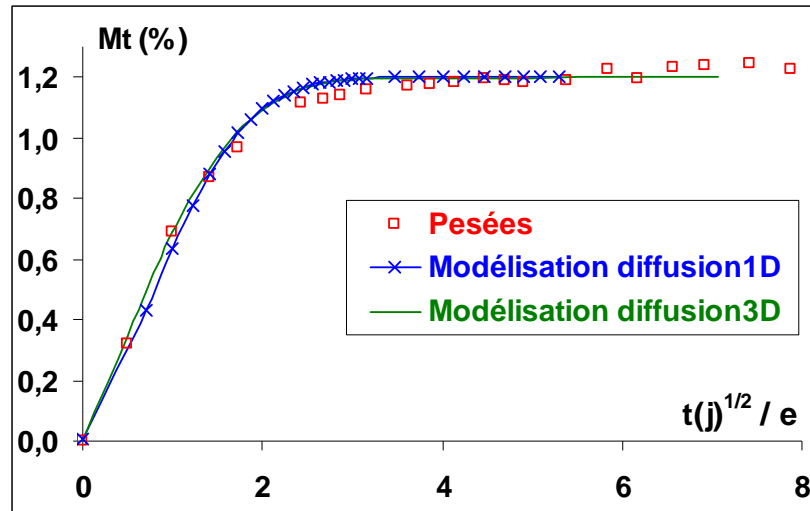


Figure VI.9 : Cinétiques de diffusion à 60°C-100%HR. Comparaison entre simulation d'une diffusion 1D, simulation d'une diffusion 3D et résultats expérimentaux (pesées).

Les cas présentés par la suite sont traités pour une diffusion unidirectionnelle, pour une épaisseur de 0.9mm et des paramètres de diffusion correspondant à ceux identifiés sur le matériau tissé unidirectionnel.

VI.3.2 DIFFUSION ISOTHERME AVEC CONDITIONS D'HUMIDITE NON SYMETRIQUES

(Même température sur les deux faces mais humidité différente).

Les deux cas traités dans ce paragraphe sont représentatifs d'une pièce exposée à une humidité importante sur une face (HR=100%) et à des conditions moins sévères sur l'autre (HR=58% pour le cas (a) et HR=0% pour le cas (b)).

- 60°C-58%HR sur la face gauche, 60°C-100%HR sur la face droite (cas a)

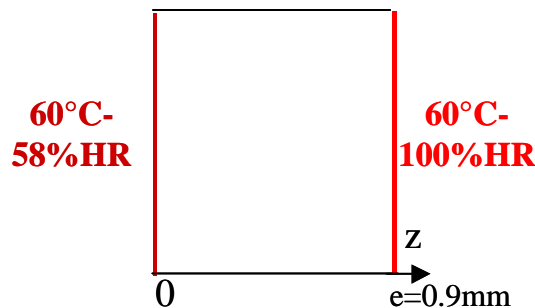


Figure VI.10 : Conditions aux limites imposées : 60°C-58%HR sur la face de gauche et 60°C-100%HR sur la droite.

On a dans ce cas un coefficient de diffusion D uniforme suivant toute l'épaisseur car la température est uniforme. L'évolution des profils d'eau au cours du temps est représentée sur la figure VI.11.

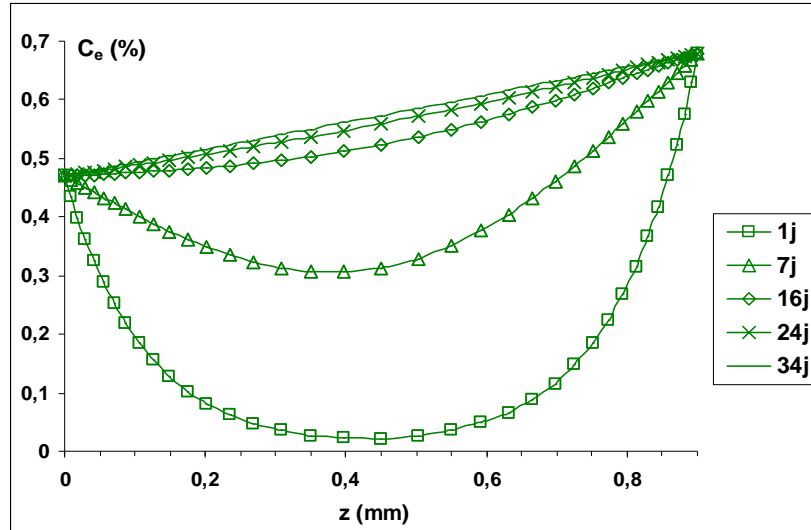


Figure VI.11 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement et les conditions de vieillissement suivantes : 60°C -58%HR sur la face gauche, 60°C -100%HR sur la face droite.

□ 60°C -100%HR sur la face gauche, 60°C -0%HR sur la face droite (cas b)

On a dans ce cas également un coefficient de diffusion uniforme dans toute l'épaisseur car la température est uniforme.

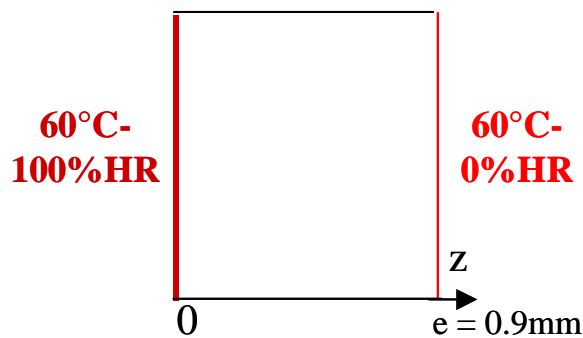


Figure VI.12 : Conditions aux limites imposées : 60°C -58%HR sur la face de gauche et 60°C -0%HR sur la face de droite.

L'évolution des profils d'eau au cours du temps est représentée sur la figure VI.13.

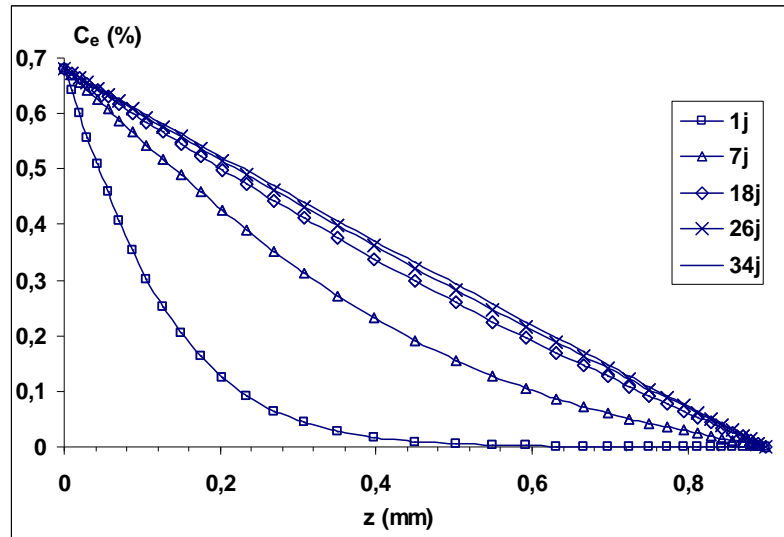


Figure VI.13 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement, à 60°C-100%HR sur la face gauche 60°C-0%HR sur la face droite.

Pour les deux cas, les profils d'eau sont dissymétriques en raison du taux d'humidité différent imposé de chaque côté. Leurs cinétiques d'absorption sont représentées sur la figure VI.14. La comparaison est faite entre celles-ci et le cas d'une diffusion symétrique (60°C-100%HR imposé sur chaque face, courbe noire trait continu).

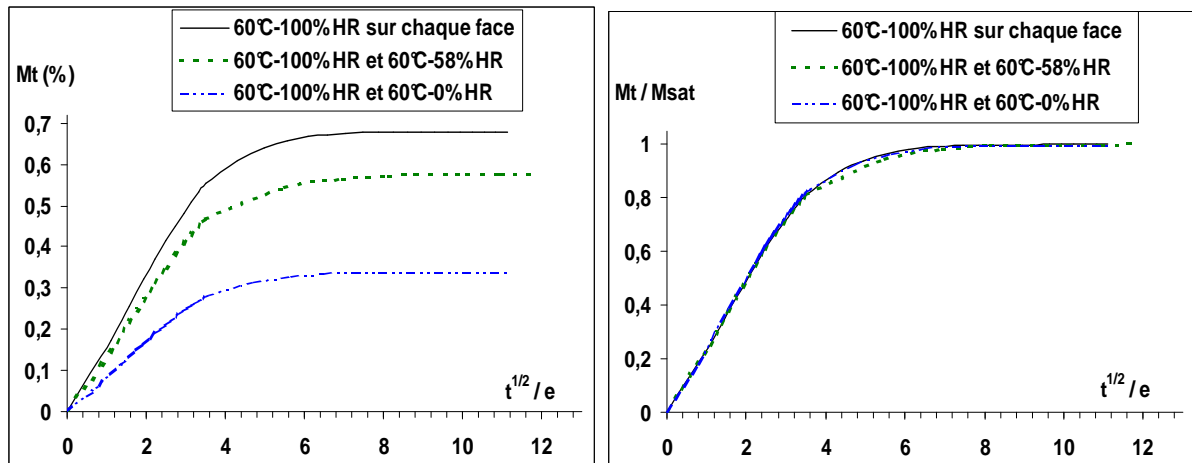


Figure VI.14 : Cinétiques d'absorption théoriques $Mt=f(t^{1/2}/e)$ (figure de gauche) et $Mt/Msat=f(t^{1/2}/e)$ (figure de droite) pour les deux cas dissymétriques ; Comparaison avec le cas d'une diffusion symétrique (60°C-100%HR imposé sur chaque face).

On obtient aussi un niveau de saturation global plus faible que pour le cas de diffusion symétrique ($Msat=0.57\%$ pour le cas(a) et $Msat=0.34\%$ pour le cas(b), par rapport à $Msat=0.68\%$ pour le cas de conditions symétriques), ceci en raison d'un apport d'eau moindre sur une des faces pour les cas (a) et (b).

Par contre le temps pour arriver à saturation reste le même (environ 34j) puisque la température, moteur de la diffusion, est la même dans tous les cas. Ceci apparaît très bien lorsque l'on trace M/M_{sat} en fonction du temps (figure VI.14 de droite) où l'on voit que les courbes se superposent presque parfaitement. Suivant les cas, on arrive donc à des niveaux de saturation différents mais à la même vitesse.

VI.3.3 DIFFUSION ANISOTHERME AVEC CONDITIONS D'HUMIDITE SYMETRIQUES

(Température différente et même humidité sur les deux faces) (figure VI.15)

Le cas traité dans ce paragraphe est représentatif d'une pièce exposée à une même humidité mais une température différente sur chacune des deux faces extérieures.

Pour exemple, on impose 20°C-100%HR sur la face de gauche, 60°C-100%HR sur la face de droite (figure VI.15). Contrairement au cas précédent, on a dans ce cas un gradient de température (figure VI.16), en raison des conditions imposées. Par conséquent, il y a également un coefficient de diffusion D non uniforme suivant l'épaisseur. On sait que D dépend de la température suivant une loi d'Arrhenius du type $D=D_0 \cdot \exp(-E/RT)$, identifiée à partir des cinétiques d'absorption expérimentales (voir chapitre III). On a donc D qui varie entre $8.9 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur à 20°C) et $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (à 60°C).

L'étape de diffusion est donc plus complexe à modéliser dans ce cas. Il faut tout d'abord simuler une étape de diffusion thermique pour obtenir le profil de température. Ensuite, on récupère ce profil dans le fichier de mise en donnée de diffusion et on considère la relation $D(T)$. Le calcul de diffusion d'eau se fait donc en prenant en compte des valeurs de D non uniformes suivant l'épaisseur.

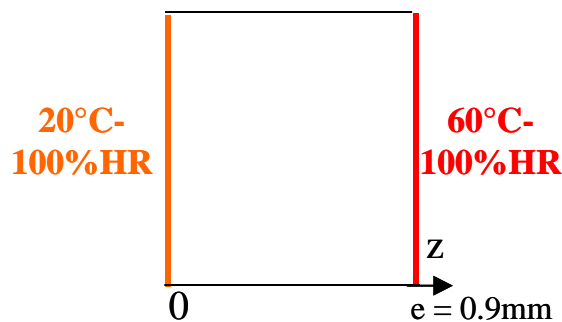


Figure VI.15 : Conditions aux limites imposées :
20°C-100%HR sur la face de gauche et 60°C-100%HR sur la face de droite.

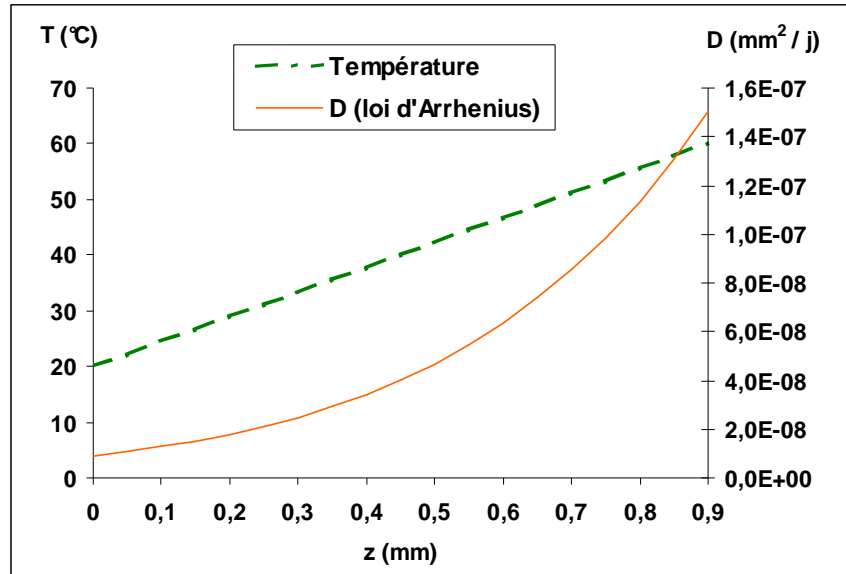


Figure VI.16 : Profil de température et du coefficient de diffusion D suivant l'épaisseur (paramètres d'entrée pour la mise en donnée du calcul de diffusion).

Les résultats obtenus sont les suivants (courbes pointillées) et sont comparés au cas où l'on impose 60°C-100%HR sur les deux faces (pas de gradient thermique, courbes continues). Les profils d'eau à différents temps de diffusion sont représentés sur la figure VI.17, et les cinétiques d'absorption d'eau sur la figure VI.18.

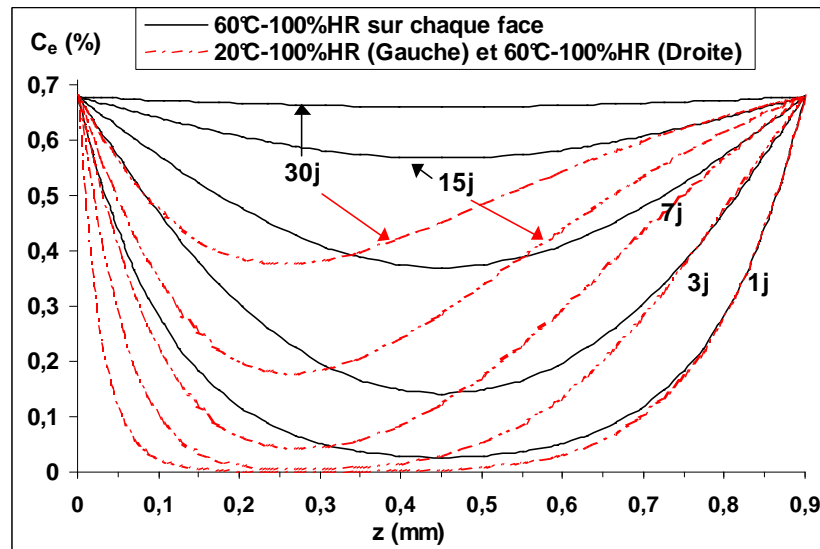


Figure VI.17 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement (20°C-100%HR sur la face de gauche, 60°C-100%HR sur la face de droite). Comparaison avec le cas de conditions symétriques (60°C-100%HR sur chaque face).

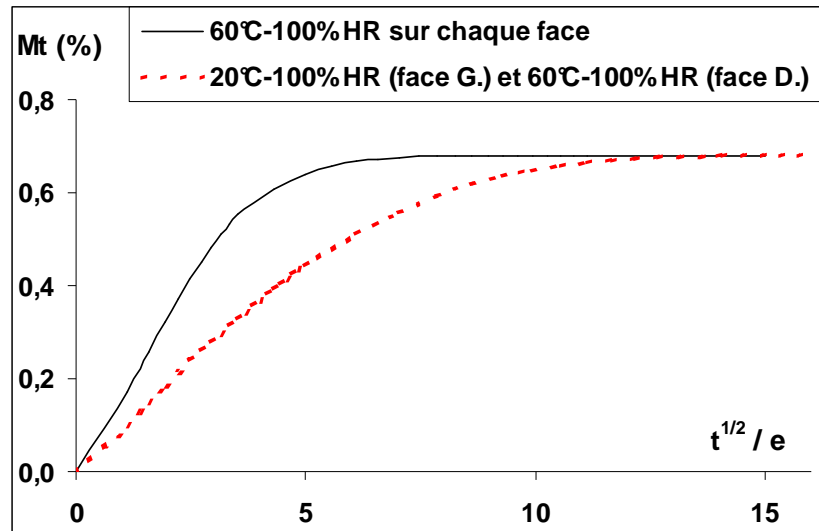


Figure VI.18 : Cinétique d'absorption d'eau $M_t=f(t^{1/2}/e)$ pour les conditions suivantes: 20°C-100%HR sur la face de gauche, 60°C-100%HR sur la face de droite (trait pointillé). Comparaison avec le cas de conditions symétriques (60°C-100%HR sur chaque face) (trait continu).

On atteint le même niveau de saturation dans les deux cas ($M_s=0.68\%$) mais on l'atteint moins vite dans le cas où une des faces est à 20°C (courbes pointillées). Ceci est normal car on a le même niveau d'humidité imposé des deux côtés. Par contre, pour le cas où une des faces est à 20°C, la température (moteur de la diffusion) étant plus faible à gauche, la diffusion se fait plus lentement à partir de cette face. Finalement, cela se répercute sur la cinétique globale d'absorption (figure VI.18) où l'on observe que la cinétique est plus lente dans ces conditions. Il faut environ 120 jours pour arriver à saturation alors qu'il faut seulement 34 jours dans le cas isotherme.

V.3.4 PRISE EN COMPTE D'UNE COUCHE DE GELCOAT

La présence d'une couche de gelcoat, ou liner, sur des structures composites, est très fréquente, notamment pour tubes de transport d'eau. Il est donc important de pouvoir la prendre en compte dans le modèle développé.

Concernant le calcul de diffusion, il faut ajouter à la structure composite une couche de gelcoat dont on connaît l'épaisseur ($e(\text{gelcoat})$) et les propriétés de diffusion (coefficient de diffusion D^g et niveau de saturation M_s^g), comme représenté sur la figure VI.19.

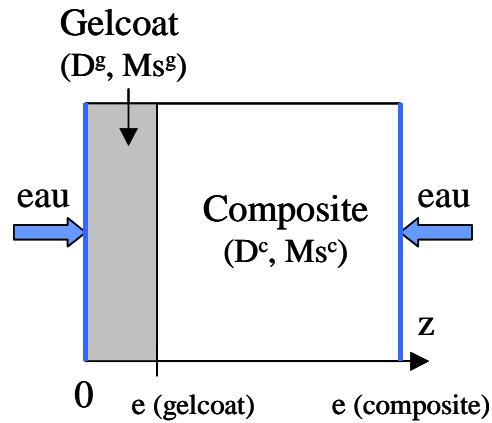


Figure VI.19 : Définition de la géométrie et des paramètres de diffusion dans le cas de la présence d'une couche de gelcoat.

Dans le cadre d'une diffusion 1D suivant l'épaisseur (comme les cas traités précédemment), il suffit d'imposer, de la même manière, des conditions de vieillissement (température et humidité) sur les faces extérieures (faces gauche et droite).

Le cas d'exemple traité ci-dessous est réalisé pour les conditions suivantes :

- ❑ Épaisseur de gelcoat $e(\text{gelcoat})=0.15\text{mm}$, épaisseur de composite $e(\text{composite})=0.75\text{mm}$, soit une épaisseur totale e de 0.9mm .
- ❑ Face Gauche : $60^\circ\text{C}-100\%\text{HR}$.
- ❑ Face Droite : $60^\circ\text{C}-100\%\text{HR}$.

La température est homogène dans la structure ; on prend donc en compte les paramètres correspondant à 60°C , soit :

- ❑ $D^c = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $Ms^c = 0.68\%$ pour le composite verre-époxy.
- ❑ $D^g = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $Ms^g = 0.68\%$ pour la couche de gelcoat.

Les valeurs considérées pour la couche de gelcoat ont été fournies par le CETIM, pour une résine polyester ISONPG) [Castaing, 1995].

A l'issu du calcul de diffusion, on obtient (courbes trait pointillé) les profils d'eau, entre 0 et 30 jours (figure VI.20) et la cinétique d'absorption (figure VI.21), comparés à ceux obtenus pour les mêmes conditions mais sans couche de gelcoat (courbes trait continu).

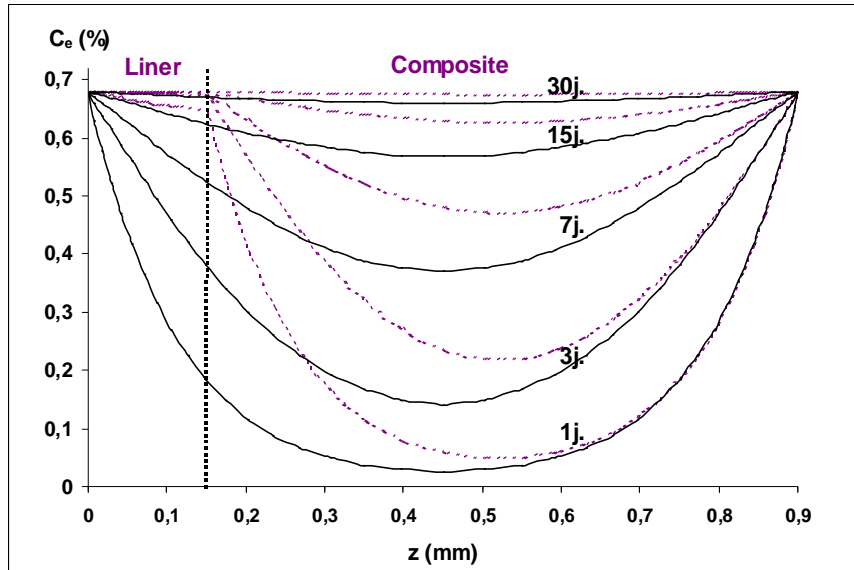


Figure VI.20 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement (60°C-100%HR imposé sur les deux faces), avec (trait pointillé) ou sans (trait continu) couche de gelcoat.

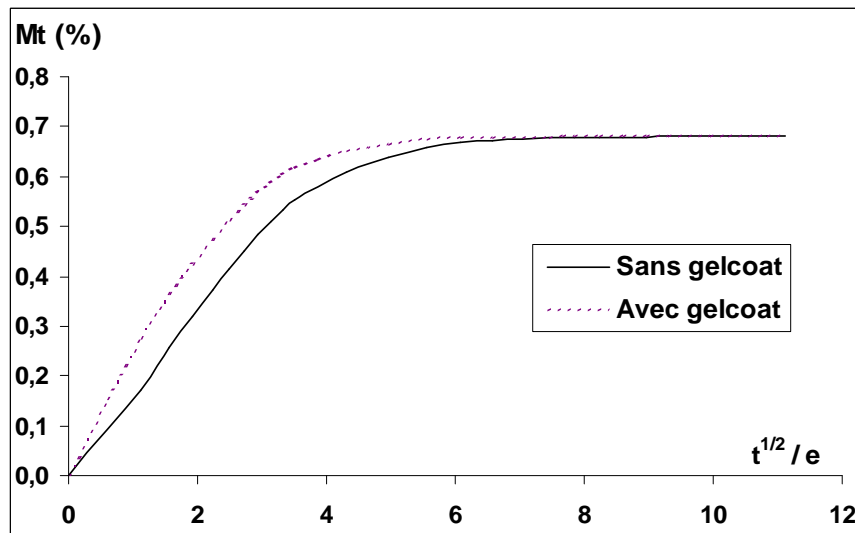


Figure VI.21 : Cinétique d'absorption d'eau $Mt=f(t^{1/2}/e)$ pour les conditions suivantes: 60°C-100%HR sur les deux faces. Comparaison entre structure avec gelcoat (trait pointillé) ou sans gelcoat (trait continu). Résultats de simulation numérique d'un calcul de diffusion.

La diffusion est logiquement plus rapide au sein du gelcoat, le coefficient de diffusion attribué à cette couche étant plus élevé ($D(\text{gelcoat}) = 45.D(\text{composite})$). On voit sur la figure VI.20 que cette couche est saturée en eau dès 3 jours de vieillissement (dans les conditions imposées pour cet exemple).

Les cinétiques d'absorption du matériau global, composite seul ou composite+gelcoat (fig.VI.21), montrent également l'influence de la couche de gelcoat sur la vitesse de diffusion. La saturation en eau de la structure globale est atteinte plus rapidement dans le cas de la présence de gelcoat, 20

jours au lieu de 34 jours sans gelcoat. On trouve ainsi un coefficient de diffusion global plus important: $D(\text{composite}+\text{gelcoat}) = 1.8 \times D(\text{composite seul})$.

Ce cas n'est bien sûr qu'un exemple. Les coefficients de diffusion considérés peuvent être différents dans le cas d'un gelcoat d'une autre nature. Cependant, cet exemple est représentatif de cas habituellement rencontrés où le gelcoat présente des propriétés de diffusion plus élevées que le composite. Ceci en raison de l'absence de fibres de renfort et donc un volume de résine participant à la diffusion plus important. Egalement, en raison de la nature des résines utilisées pour ce type de couche de protection. Finalement, le gelcoat permet une protection contre les impacts ou les chocs subis, mais ne contribue pas à limiter ou ralentir l'absorption d'eau.

VI.4. CYCLES ABSORPTION-SECHAGE ET SUCCESSION DE CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT DIFFERENTES

Le modèle numérique développé doit également permettre de simuler des cycles d'absorption puis séchage, également une succession de conditions de vieillissement différentes, par exemple une phase d'immersion suivie d'une période moins sévère en humidité relative. Les résultats expérimentaux sur ce type de cycles ont permis de montrer le caractère réversible du processus d'absorption après séchage (voir chapitre III). Quelles que soient les conditions de vieillissement, la totalité de l'eau semble évacuée du matériau après séchage et on retrouve la masse initiale du matériau. Ces observations doivent donc être intégrées au modèle. Les deux exemples présentés ici permettent de comparer les simulations numériques à des résultats expérimentaux de validation.

Le premier exemple est un cycle d'immersion à 60°C pendant 40 jours suivi d'un séchage.

Le deuxième exemple est un cycle d'immersion à 60°C pendant 40 jours suivi d'un vieillissement à 60°C-100%HR.

Les résultats de simulations obtenus sont donnés dans la figure VI.22 et comparés à des mesures expérimentales, obtenues par pesées, pour les mêmes conditions de vieillissement. Les cinétiques sont ici représentées en considérant le temps t en abscisse, pour plus de clarté.

Les mesures expérimentales confirment les prévisions numériques. Le modèle apparaît donc apte à simuler ce type de cycle.

A ce stade là, il est utile de préciser que des analyses complémentaires seraient souhaitables afin d'établir plus précisément les cinétiques de dégradation en immersion et connaître plus

efficacement l'état du gradient de concentration au delà de la durée critique. Cela peut être une perspective de ce travail.

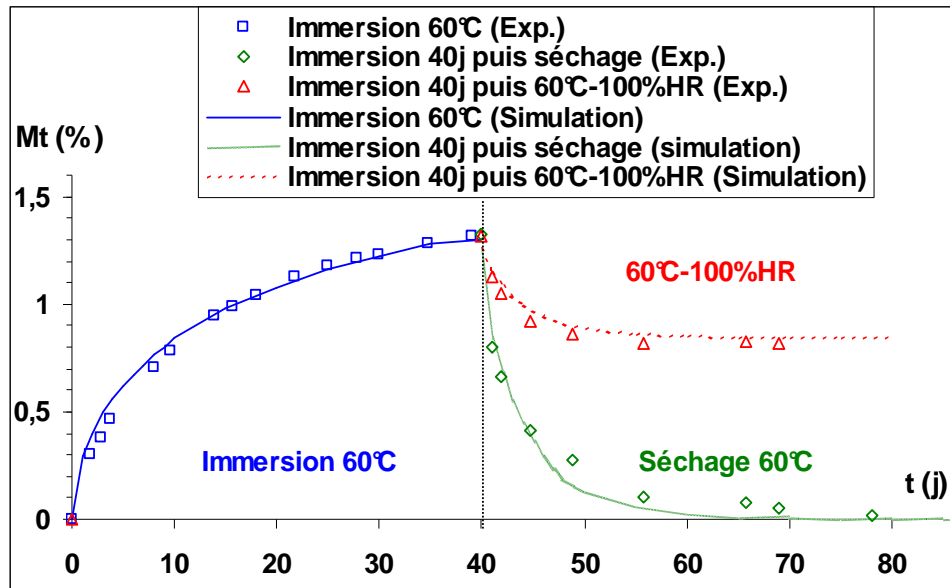


Figure VI.22 : Cinétiques d'absorption d'eau $Mt=f(t)$ pour les conditions suivantes : Immersion 60°C, immersion 60°C (40j) puis séchage à 60°C, immersion à 60°C (40j) puis vieillissement à 60°C-100%HR. Comparaison entre résultats de simulation numérique et mesures expérimentales (Exp.).

VI.5. SIMULATION DE CYCLES DE VOL DE TYPE AVION SUPERSONIQUE

Un dernier exemple d'application de calcul de diffusion, suivant la méthodologie mise en place, traite un cas plus complexe de cycles de vols d'avion de type supersonique. Afin d'avoir des conditions de vieillissement réalistes avec les conditions réelles, des données ont été obtenues dans la littérature [Jedidi et al., 2006]. Sur ce type d'avion, des opérations de maintenance de trois mois alternent avec des périodes de n cycles de vol, comme illustré sur la figure VI.23. Lors de la maintenance, le matériau est confronté à des niveaux d'humidité non négligeables (autour de 50%) et absorbe alors de l'eau. Lors d'un cycle de vol, qui dure 8 heures environ, il y a successivement une période de décollage, pendant laquelle le matériau peut encore absorber de l'eau, puis une période de vol à haute altitude où le taux d'humidité est quasi nul et la température élevée (130°C), pendant laquelle un séchage se produit, enfin la période d'atterrissage où le séchage continue mais beaucoup plus lentement car la température diminue.

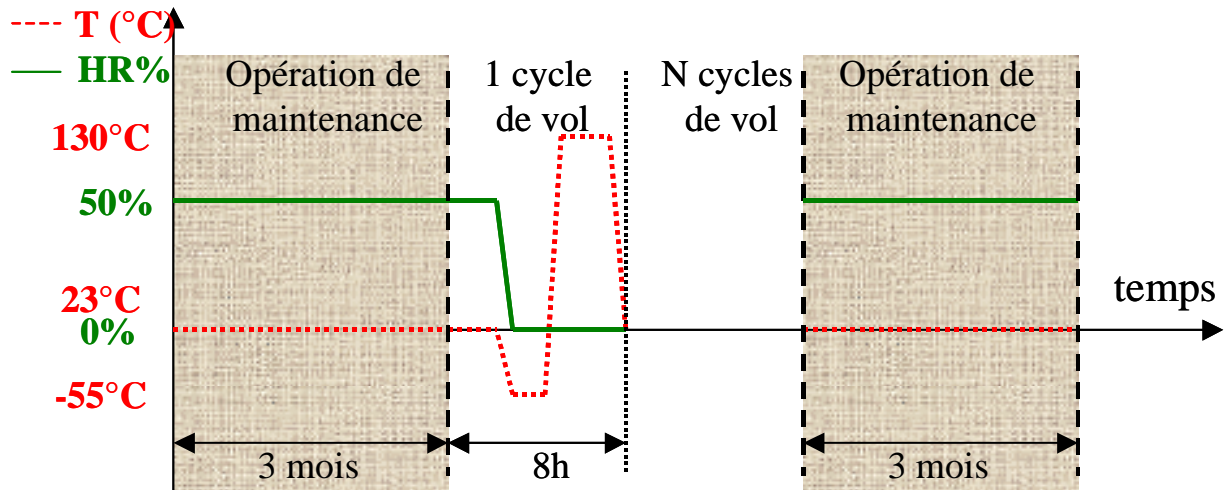


Figure VI.23 : Conditions de température et d'humidité lors des cycles de vol et de maintenance [Jedidi et al., 2006].

Nous avons donc traité ce type de cycles, avec les conditions suivantes :

- Epaisseur $e=4\text{mm}$
- Coefficient de diffusion D fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius
 $D=614.\exp(-6840/T)$ (voir chapitre III)
- Niveau de saturation $M_{\text{sat}}=1.1\%$ pour $HR=100\%$.
- Cycles réalisés : (partant d'un matériau considéré comme sec), une 1^o période de maintenance (3 mois) suivie de 12 cycles de vol (96 jours en tout) suivie d'une 2^o maintenance (3 mois).
- Diffusion de type fickienne unidirectionnelle suivant l'épaisseur.

Sur la figure VI.24 est représentée l'évolution de la cinétique d'absorption d'eau au cours de l'ensemble de ces opérations. La figure VI.25 représente un zoom sur la période des cycles de vol uniquement. Ensuite, les figures VI.26 à VI.29 donnent les profils d'eau suivant l'épaisseur, dans l'ordre chronologique, à différentes échéances du cycle complet. Sur la figure VI.26, l'évolution des profils, pendant une première opération de maintenance. Sur la figure VI.27, l'évolution pendant un premier cycle de vol (suite à la première maintenance). Sur la figure VI.28, l'évolution pendant les 12 cycles de vol considérés. Enfin, sur la figure VI.29, la comparaison entre les profils à l'issue de la première maintenance, à l'issue des 12 cycles de vol et à l'issue de l'ensemble des étapes.

Pour plus de clarté, les cinétiques sont tracées en considérant t et pas $t^{1/2}$ en abscisse.

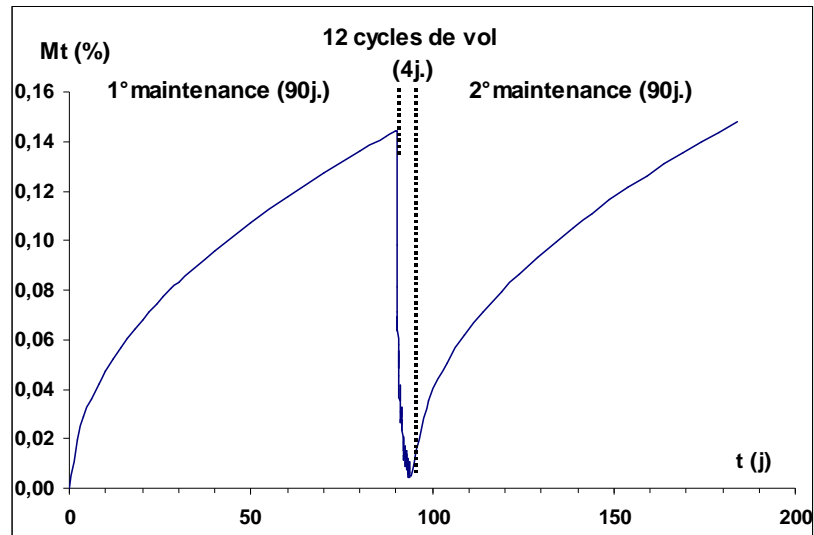


Figure VI.24 : Suivi de l'absorption d'eau au cours d'une opération de maintenance suivie de 12 cycles de vol puis d'une deuxième maintenance.

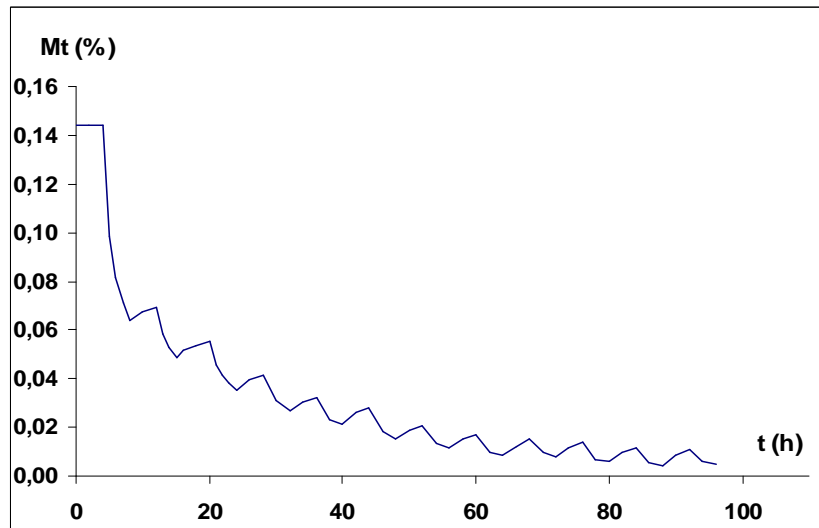


Figure VI.25 : Suivi de l'absorption d'eau au cours des 12 cycles de vol (zoom sur la partie de la courbe de la figure VI.24, correspondant aux seuls cycles de vol).

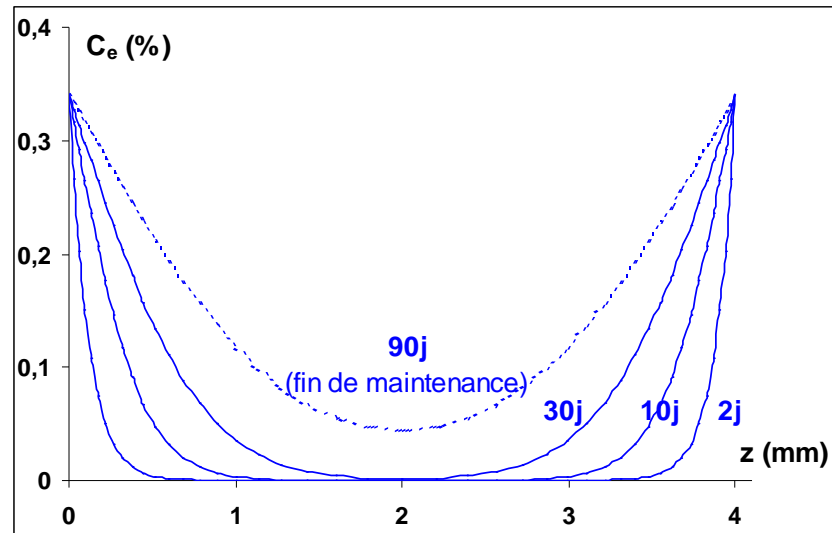


Figure VI.26 : Evolution des profils d'eau suivant l'épaisseur pendant une première opération de maintenance.

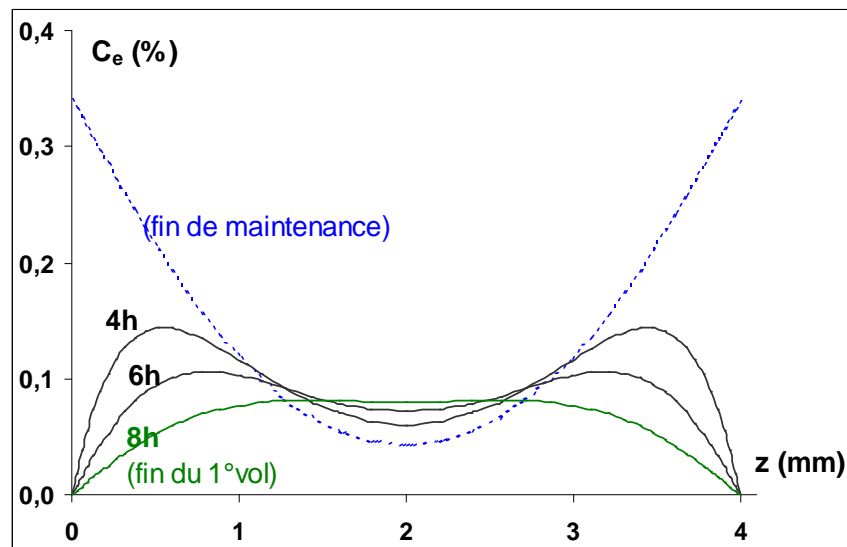


Figure VI.27 : Evolution des profils d'eau suivant l'épaisseur pendant un premier vol (qui fait suite à une période de maintenance présentée sur la figure VI.26).

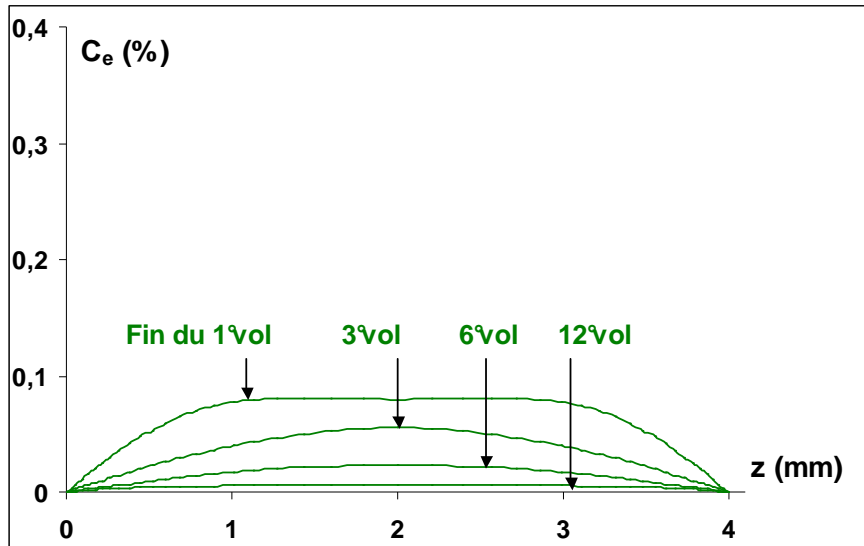


Figure VI.28 : Evolution des profils d'eau suivant l'épaisseur à l'issue de 1, 3, 6, puis 12 vols (qui font suite à une période de maintenance présentée sur la figure VI.26).

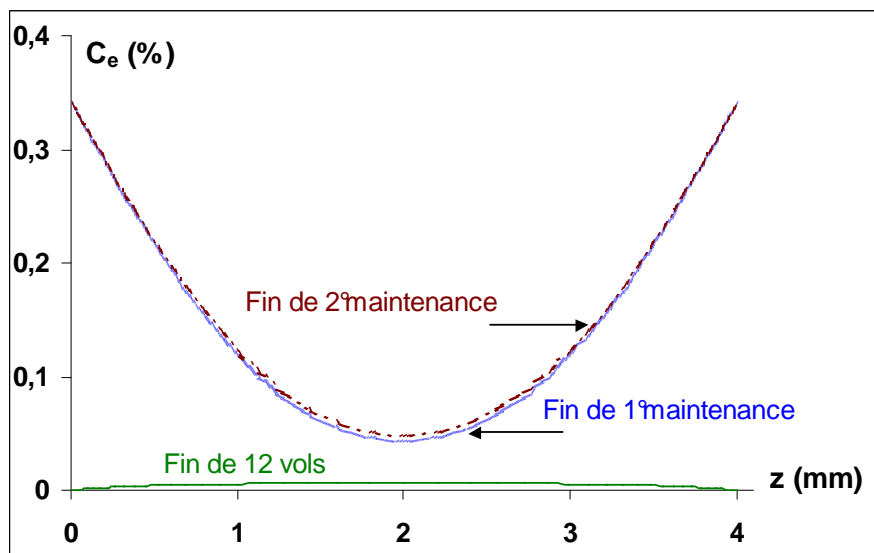


Figure VI.29 : Comparaison des profils d'eau suivant l'épaisseur à l'issue de la première période de maintenance seule (trait pointillé), à l'issue d'une 1^{ère} période de maintenance suivie de 12 vols (trait continu vert), et à l'issue d'une 1^{ère} période de maintenance suivie de 12 vols puis d'une 2^{ème} période de maintenance (trait tirets).

Les conclusions sont les suivantes. Au cours d'une première période de maintenance tout d'abord, le matériau absorbe de l'eau en continu (figures VI.24 et VI.26) jusqu'à un niveau global de 0.14% et un profil donné par la courbe pointillée bleue, sans que le matériau ne soit saturé en eau. En effet, l'épaisseur est importante et la température relativement faible et donc le temps pas suffisant pour atteindre la saturation. Ensuite, lors d'un premier vol (figure VI.27), on voit qu'après la phase de décollage, le matériau sèche progressivement et rapidement en raison de la température élevée (130°C). Puis lors des vols suivants (figure VI.28), le matériau perd progressivement de l'eau. En effet, à chaque vol, la phase de séchage à 130°C (lors du vol à haute

altitude) est prépondérante par rapport à la phase d'absorption d'eau lors du décollage (à température inférieure). Ainsi à chaque cycle, le bilan global correspond à une perte d'eau. Enfin, une deuxième période de maintenance, faisant suite à un certain nombre de cycles de vols (12 dans le cas traité ici), conduit à un profil d'eau semblable à celui obtenu à l'issue d'une première période de maintenance (figure VI.29). L'ensemble de ces résultats montrent un bon accord avec ceux obtenus par Jedidi sur ce même type d'approche [Jedidi et al., 2006].

VI.6 CONCLUSION

Le traitement de ces différents cas de figure démontre la possibilité de modéliser, avec le logiciel de calcul par éléments finis ZeBuLoN, l'étape de diffusion pour des conditions variées. Il est possible de traiter des cas où température et humidité ne sont pas forcément les mêmes sur les différentes surfaces extérieures de la structure. Dans le cas d'une température non homogène au sein de la pièce, il faut utiliser la relation $D(T)$ qui donne la dépendance du coefficient de diffusion avec la température. De même si plusieurs couches de matériaux différents sont présentes, il faut affecter des propriétés de diffusion différentes à chacune.

Nous avons traité ici essentiellement des exemples de diffusion 1D. La démarche est la même si l'on considère une diffusion suivant plusieurs directions, comme exposé dans le paragraphe VI.3.1. Enfin, l'exemple vu dans le dernier paragraphe démontre la possibilité de traiter des cas de cycles absorption-séchage assez complexes et permettant de simuler des conditions réelles d'utilisation de matériau composite. Dans le cas de structures plus complexes (plaque épaisse, trouée...), le calcul est également possible et ne doit pas poser de problème. Les problèmes de coins ont été résolus. Il suffit de définir la géométrie de la structure, les paramètres de diffusion du matériau constitutif et d'imposer les conditions aux limites sur les faces latérales voulues.

Cette étape de calcul de diffusion permet ainsi de connaître la valeur de la variable humidité en tout point de la structure, pour une durée de vieillissement donnée. L'étape suivante est donc la simulation d'un essai mécanique qui prenne en compte un éventuel profil d'eau non uniforme et par conséquent un gradient de propriété mécanique au sein de la pièce. Cela fait l'objet du chapitre VII suivant.

CHAPITRE VII

MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE

VII.1 PRISE EN COMPTE DE L'HUMIDITE SEULE	183
VII.1.1 <i>Présentation du calcul</i>	184
VII.1.2 <i>Evolution de rigidité en continu au cours du vieillissement</i>	185
VII.2 PRISE EN COMPTE DE L'ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION SEUL.....	190
VII.2.1 <i>Identification de la cinétique d'endommagement sur la séquence $O_2/90_4/O_2$</i>	190
VII.2.2 <i>Simulation de la cinétique d'endommagement sur d'autres séquences</i>	192
VII.2.3 <i>Simulation des chutes de rigidité</i>	193
VII.2.4 <i>Evolution de rigidité lors de cycles de charge-décharge</i>	197
VII.3 COUPLAGE VIEILLISSEMENT-FISSURATION DANS LA SIMULATION DES PERTES DE PROPRIETES MECANQUES	198
VII.3.1 <i>Cinétiques d'endommagement de matériau vieilli</i>	198
VII.3.2 <i>Evolution de rigidité au cours du vieillissement et de sollicitation mécanique</i>	200
VII.3.3 <i>Comparaison de matériaux sollicités mécaniquement à différentes durées de vieillissement</i>	202
VII.3.4 <i>Exemple de couplage direct entre diffusion et endommagement</i>	207
VII.4 CONCLUSION DE LA PARTIE SIMULATION	209

CHAPITRE VII

MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE

Comme indiqué en introduction de cette partie, l'objectif est de pouvoir évaluer les propriétés mécaniques du matériau pour n'importe quelle durée de vieillissement et/ou n'importe quel niveau de sollicitation mécanique. Le modèle, avec notamment la prise en compte de la variable humidité, le couplage diffusion/essai mécanique, ainsi que la modélisation du phénomène de fissuration intralaminare, ont été présentés en détail dans le chapitre V.

Les essais expérimentaux ont permis la détermination des baisses de rigidités en fonction de la quantité d'eau absorbée (baisse réversible) puis en fonction du chargement appliqué (baisse irréversible due à la fissuration). Il a aussi été démontré qu'il n'y a pas de couplage direct entre ces deux phénomènes, au sens où l'absorption d'eau n'accélère pas la cinétique de fissuration et la présence de fissures, créées mécaniquement, n'accélère pas l'absorption d'eau. Les deux phénomènes contribueraient ainsi indépendamment à la baisse de rigidité du matériau, de manière réversible pour l'humidité et irréversible pour la fissuration.

Nous nous appuyons donc dans un premier temps sur cette hypothèse pour l'écriture du modèle. Ainsi, il doit prendre en compte ces deux phénomènes qui se cumulent et contribuent, séparément, à diminuer la rigidité globale de la structure au cours du vieillissement et/ou d'une sollicitation mécanique. Ainsi, si l'on considère $\tilde{\tilde{C}}$ la matrice de rigidité du matériau vieilli et endommagé par fissuration et $\tilde{\tilde{C}}^0$ celle du matériau sain (non vieilli et non sollicité), on a (chapitres IV et V) :

$$\tilde{C} = \tilde{C}^0 - \underbrace{\tilde{C}^H \cdot C_e}_{\text{Chute de rigidité due à l'eau (réversible)}} - \underbrace{f(d) \cdot \tilde{C}^F}_{\text{Chute de rigidité due à la fissuration (irréversible)}} \quad (7.1)$$

avec :

- C_e : concentration en eau au sein du matériau (%)
- d : densité de fissures (mm^{-1}), représentatif de l'état d'endommagement du matériau.
- \tilde{C}^H et \tilde{C}^F matrices représentant des chutes de rigidité dues à respectivement l'humidité et la fissuration, identifiées à partir des résultats expérimentaux.

Des détails sur l'écriture du dernier terme, concernant la chute de rigidité due à la fissuration, ont été données dans la section V.1 du chapitre V.

Bien sûr, des cas plus complexes où un couplage tel que décrit ci-dessus existerait peuvent être traités par notre modèle.

Le travail de simulation a donc tout d'abord consisté à identifier différents paramètres du modèle pour une séquence d'empilement donnée et des conditions de vieillissement particulières afin de reproduire les chutes de rigidité et les cinétiques d'endommagement mesurées expérimentalement. Ensuite, des calculs sont menés sur d'autres séquences d'empilement et d'autres conditions de vieillissement, avec des cyclages absorption-séchage notamment, et comparés à des essais expérimentaux de validation.

Nous présentons donc successivement des calculs prenant en compte uniquement la baisse de rigidité due à l'humidité, puis uniquement la baisse due à la fissuration, et enfin le couplage entre les deux phénomènes.

VII.1 PRISE EN COMPTE DE L'HUMIDITE SEULE

Nous cherchons ici à déterminer l'évolution de rigidité du matériau due uniquement au vieillissement dans un premier temps, donc sans prendre en compte l'endommagement par fissuration, ceci pour différentes séquences d'empilement, de matériau unidirectionnel puis stratifié. L'équation (7.1) devient dans ce cas :

$$\tilde{C} = \tilde{C}^0 - \tilde{C}^H \cdot C_e \quad (7.2)$$

VII.1.1 PRESENTATION DU CALCUL

Il convient tout d'abord d'attribuer la direction d'orientation du renfort voulue pour chaque pli, comme présenté figure VII.1 pour le cas d'une séquence $0_2/90_4/0_2$.

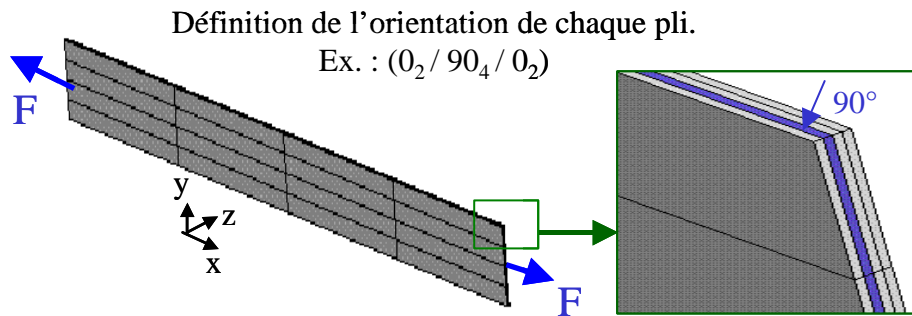


Figure VII.1 : Définition de l'orientation des fibres pour chaque pli, pour la simulation numérique par éléments finis d'un essai de traction suivant l'axe \bar{x} . Exemple pour une séquence $0_2/90_4/0_2$.

Des détails concernant le couplage diffusion/mécanique sont exposés en détail dans le paragraphe V.4. Rappelons simplement qu'il est nécessaire de récupérer le fichier résultats du calcul de diffusion, donnant la valeur de la variable humidité C_e en chaque nœud de la structure. Dans les fichiers de mise en donnée du calcul mécanique, plus précisément dans la section correspondant aux propriétés matériaux, on introduit ensuite, pour chaque pli, les dépendances des constantes élastiques en fonction de C_e , déterminées expérimentalement. Ceci est illustré sur la figure V.5.

Du fait d'une diffusion d'eau à partir de la surface et d'un profil d'eau non uniforme suivant l'épaisseur qui en découle, il apparaît un gradient de propriété mécanique suivant l'épaisseur de diffusion. Un exemple est donné figure VII.2 pour une éprouvette unidirectionnelle $[90^\circ]$ d'épaisseur 1mm, vieillie 4 jours à 60°C -100%HR. Le vieillissement a été simulé préalablement par un calcul de diffusion. On visualise ici la valeur du module transversal E_2 en différents points de la structure. Sachant que l'on a $E_2=17\text{GPa}$ pour le matériau non vieilli, on voit que l'on a des valeurs proches de celle-ci au cœur du matériau, car la quantité d'eau absorbée y est encore faible après 4 jours de vieillissement. Par contre près de la surface, le matériau est déjà à des niveaux d'humidité importants et la baisse de module est sensible (environ 7% près de la surface).

A partir de là, on simule un essai de traction longitudinale, comme indiqué sur la figure, et on en déduit E , le module transversal global de l'éprouvette. La rigidité globale du matériau est donc déterminée à partir des rigidités en chaque point. Dans le cas de cet exemple, on trouve $E=16.55\text{GPa}$.

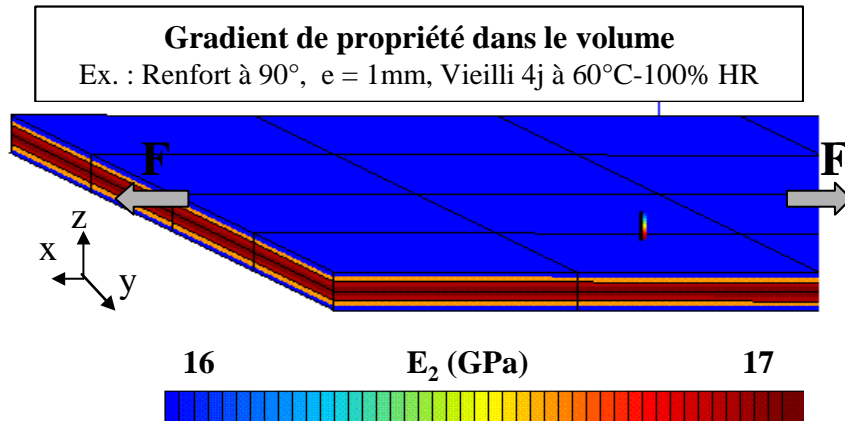


Figure VII.2 : Visualisation du gradient de propriétés mécaniques après vieillissement. Exemple d'une éprouvette 90°, d'épaisseur 1mm, vieillie 4 jours à 60°C-100%HR, pour laquelle est représentée la carte du module transversal E_2 .

VII.1.2 EVOLUTION DE RIGIDITE EN CONTINU AU COURS DU VIEILLISSEMENT

L'exemple précédent a permis d'exposer la méthode de détermination de la rigidité globale du matériau pour un état de vieillissement donné. A partir de là, il est possible de connaître la valeur de cette variable pour n'importe quelle durée de vieillissement, et ceci en continu, de l'état sec à l'état saturé en eau. Des exemples de résultats sont donnés dans les figures suivantes. On suit l'évolution de E , rigidité dans le sens longitudinal (i.e. la direction de sollicitation), au cours du temps de vieillissement. Pour chaque cas de simulation, des essais expérimentaux de validation ont été réalisés et sont également représentés sur les graphiques.

La figure VII.3 donne l'évolution pour deux orientations de matériau unidirectionnel, 45° et 90°, vieilles à 60°C-100%HR. La figure VII.4 pour les séquences 0₂/90₂/0₂, 0₂/90₄/0₄, et 0₂/90₆/0₂, vieilles à 60°C-100%HR. La figure VII.5 pour la séquence 0₂/90₂/0₂, vieillie en immersion à 60°C. La figure VII.6 pour la séquence 0₂/90₂/0₂, vieillie en immersion à 60°C pendant 40 jours puis séchée à 60°C. Enfin, la figure VII.7 pour la séquence 0₂/90₂/0₂, vieillie en immersion à 60°C pendant 40 jours puis en humidité relative à 60°C-100%HR.

Pour le cas de l'humidité relative tout d'abord (figures VII.3 et VII.4), en raison de la nature fickienne de la cinétique d'absorption d'eau, la cinétique de baisse de rigidité a également les mêmes caractéristiques : baisse rapide et continue des propriétés pour les temps courts puis stabilisation lorsqu'on atteint la saturation en eau. Dans le cas de ces exemples, la rigidité dans le sens longitudinal baisse, entre l'état sain et l'état saturé en eau, d'environ 7% pour la séquence [90°] (la rigidité correspond au module transversal du matériau dans ce cas), de 17% pour la séquence [45°] et d'environ 5% pour les séquences 0₂/90_n/0₂.

Les baisses observées sur éprouvettes saturées en eau sont logiques concernant les séquences [45°] et [90°] car c'est sur celles-ci qu'on été identifiées expérimentalement, sur éprouvette saturées en eau, les baisses de rigidités en fonction de la quantité d'eau absorbée. De nouveaux essais expérimentaux réalisés cette fois ci pour des états non saturés en eau, à différentes durées de vieillissement (figure VII.3), sont en accord avec les résultats de simulation numérique et permettent de valider la démarche.

Concernant les stratifiés $0_2/90_n/0_2$ ensuite (figure VII.4 et VII.5), des essais expérimentaux permettent également de valider les prévisions numériques. Logiquement, les baisses de rigidité (figure VII.4) sont moins importantes, de l'ordre de 5%, que pour les séquences unidirectionnelles. En effet, pour ce type d'empilement, seule une fraction de l'épaisseur (les plis orientés à 90°) est sensible au vieillissement, les plis à 0° conservant la même rigidité, car on considère que les fibres et par conséquent le module longitudinal du matériau n'évoluent pas avec l'humidité.

Pour les mêmes raisons, il apparaît que la baisse de rigidité pour les séquences $0_2/90_n/0_2$ est légèrement plus importante si l'épaisseur du pli à 90° augmente (figure VII.4). Il y a un écart d'environ 1 à 2% entre le $0_2/90_2/0_2$ et le $0_2/90_6/0_2$.

Pour cette dernière en effet, l'épaisseur du pli à 90°, qui est le pli sensible à l'humidité car sollicité transversalement lors de ce type d'essai de traction, est plus importante donc la baisse de rigidité globale de la séquence, moyennée sur toute l'épaisseur, est plus importante.

Pour le cas de l'immersion (figure VII.5), en raison de la non saturation en eau du matériau, la baisse de rigidité se poursuit logiquement en continu au cours du temps.

Enfin, il est aussi possible de suivre l'évolution de rigidité lors d'un (ou plusieurs) cycle d'absorption-séchage (figure VII.6) ou alternance entre différentes conditions d'humidité (immersion puis humidité relative, figure VII.7). En raison du caractère réversible, après séchage, des baisses de propriétés dues au vieillissement, observé expérimentalement (cf. chapitre IV), le modèle prévoit un retour aux propriétés initiales après le cycle de vieillissement simulé (40 jours d'immersion à 60°C puis séchage) (figure VII.6). Des essais expérimentaux à différentes échéances au cours du séchage permettent de confirmer les prévisions du modèle.

De même, l'exemple de la figure VII.7 montre que la rigidité finale est la même pour un vieillissement permanent à 60°C-100%HR que pour un vieillissement en immersion à 60°C puis à 60°C-100%HR. Cela confirme que les baisses de rigidité dues à l'humidité, même dans le cas de l'immersion, sont réversibles après séchage ou vieillissement dans des conditions moins sévères. Cela est prévu par le modèle et confirmé par des essais expérimentaux.

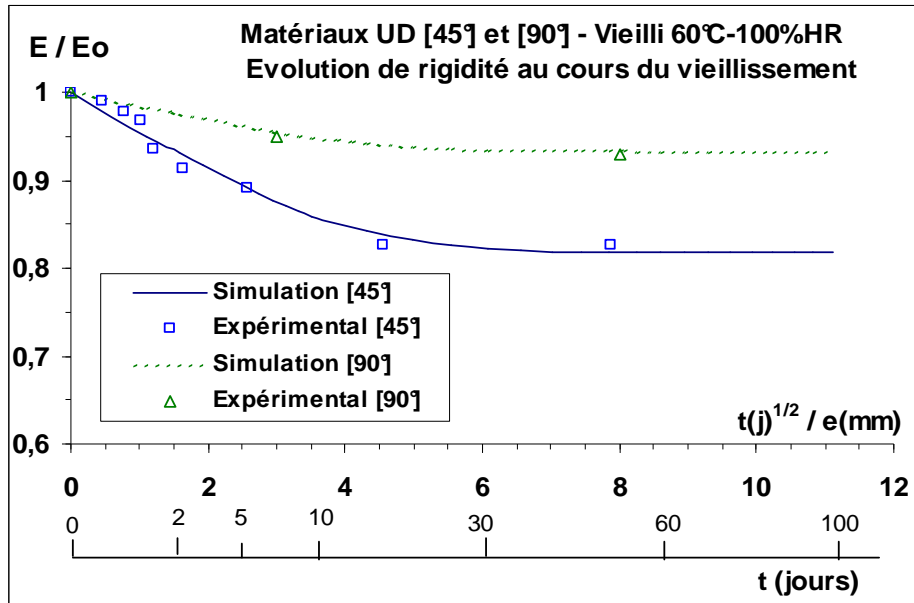


Figure VII.3 : Chute de rigidité simulée E/E_o en continu au cours du vieillissement, pour un UD [45°] et un UD [90°], vieillis à 60°C-100%HR (E rigidité suivant la direction de sollicitation). Comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux.

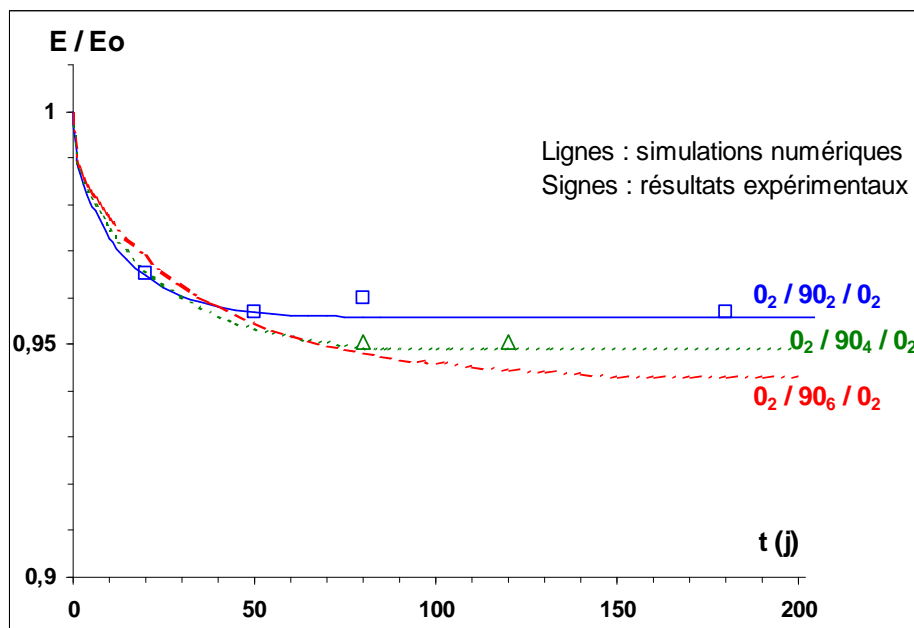


Figure VII.4 : Chutes de rigidité simulées E/E_o en continu au cours du vieillissement, pour les séquences $0_2/90_2/0_2$ (—), $0_2/90_4/0_2$ (---) et $0_2/90_6/0_2$ (---), vieillis à 60°C-100%HR (E rigidité suivant la direction de sollicitation). Comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux.

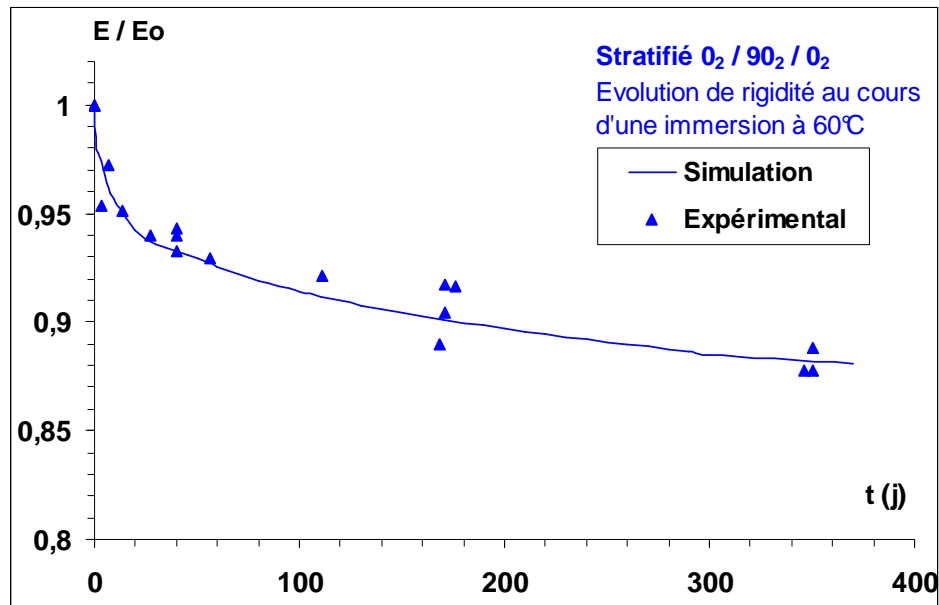


Figure VII.5 : Chutes de rigidité simulées E/E_0 en continu au cours du vieillissement, pour la séquence 0₂/90₂/0₂, vieillie en immersion à 60°C (E module élastique suivant la direction de sollicitation). Comparaison entre simulation numérique (—) et essais expérimentaux (▲).

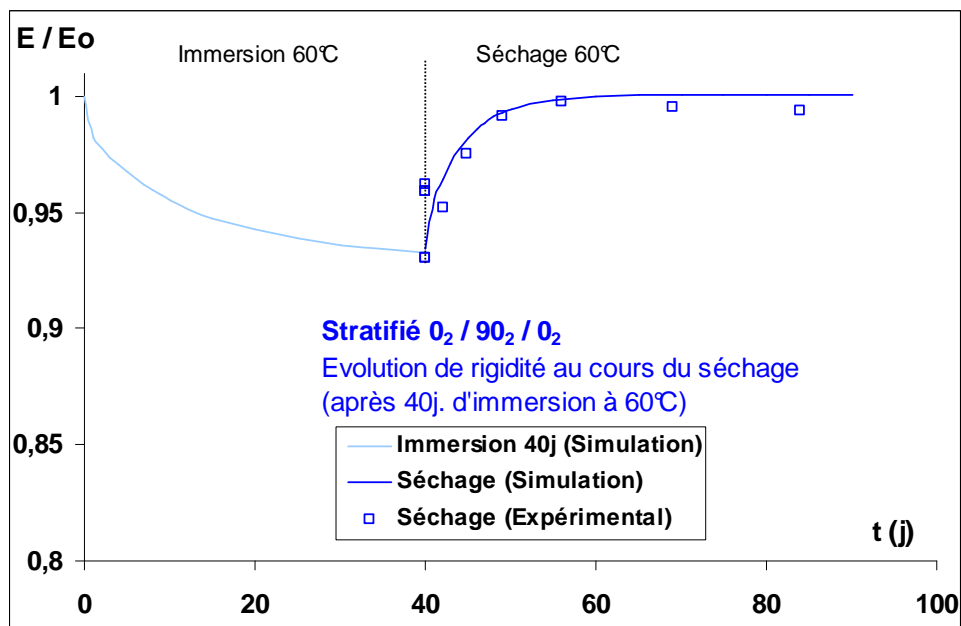


Figure VII.6 : Chutes de rigidité simulées E/E_0 en continu au cours du séchage à 60°C (après 40 jours d'immersion à 60°C), pour la séquence 0₂/90₂/0₂ (E rigidité suivant la direction de sollicitation). Comparaison entre simulation numérique (—) et essais expérimentaux (□).

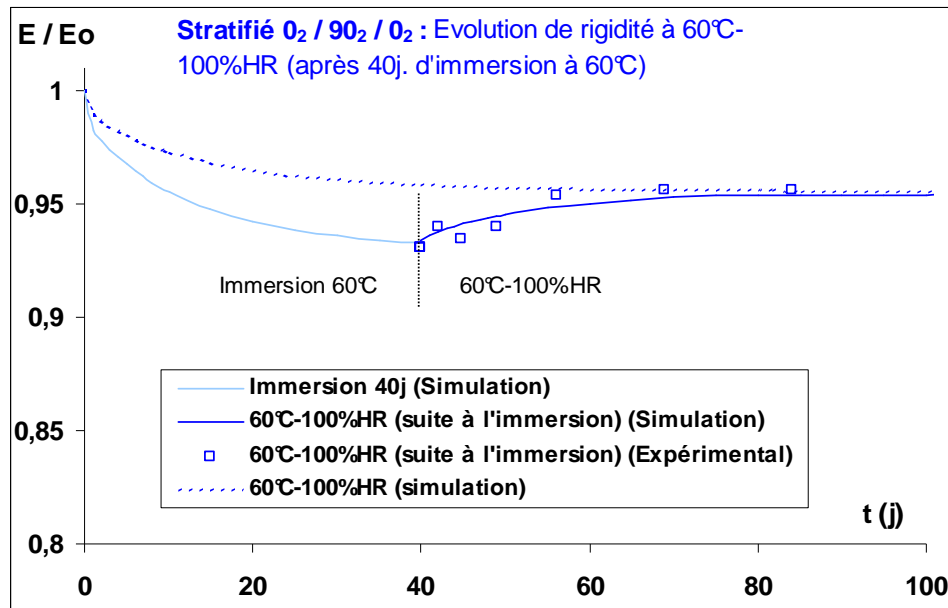


Figure VII.7 : Chutes de rigidité simulées E/E_0 en continu à 60°C-100%HR (après 40 jours d'immersion à 60°C), pour la séquence 0₂/90₂/0₂ (E rigidité suivant la direction de sollicitation). Comparaison entre simulation numérique (—) et essais expérimentaux (□) et comparaison avec le cas d'un vieillissement à 60°C-100%HR seul (...).

Ces quelques exemples montrent donc la pertinence du modèle numérique qui permet de suivre l'évolution, réversible, de la rigidité mécanique en continu tout au long du vieillissement en humidité. Des essais expérimentaux ont permis de valider les prévisions numériques. Bien sûr, comme présenté dans le chapitre V, il est possible d'appliquer cette démarche à n'importe quelle autre orientation de renfort, autre température ou condition d'humidité et par extension, n'importe quel cycle absorption-séchage ou alternance entre différentes conditions d'humidité et de température.

Il faut ensuite analyser et modéliser l'évolution de rigidité, irréversible, due à la fissuration. C'est ce qui fait l'objet de la section suivante.

VII.2 PRISE EN COMPTE DU SEUL ENDOMMAGEMENT PAR FISSURATION

L'objet de cette partie est d'étudier la prise en compte de l'endommagement par fissuration intralaminare dans le modèle numérique proposé. Dans cette partie, nous considérons seulement ce phénomène, c'est à dire que nous ignorons la perte de propriété due à l'humidité. Le couplage entre ces deux phénomènes, fissuration et humidité, est considéré dans la section suivante. Nous avons donc dans ce cas, à partir de l'équation (7.1), une baisse de rigidité donnée par l'équation suivante :

$$\tilde{\tilde{C}} = \tilde{\tilde{C}}^0 - \underbrace{f(d)}_{\substack{\text{Chute de rigidité due} \\ \text{à la fissuration} \\ \text{(irréversible)}}} \cdot \tilde{\tilde{C}}^F \quad (7.3)$$

Les résultats expérimentaux concernant la fissuration ont été présentés dans le chapitre IV et plus de détails concernant la modélisation de ce phénomène ont été exposés dans le chapitre V. Rappelons que ce type d'endommagement se caractérise par l'apparition puis la multiplication de fissures parallèles au sein des plis désorientés par rapport à l'axe de sollicitation, ce qui induit une baisse de rigidité du pli fissuré et par conséquent de toute la structure. Expérimentalement, on a pu déterminer les cinétiques d'endommagement, c'est à dire l'évolution de la densité de fissure d (d =nombre de fissures/mm) au cours du chargement mécanique de traction imposé, ainsi que l'évolution de rigidité, ceci pour les séquences du type $0_2/90_n/0_2$. On cherche donc à reproduire le même type d'essai, numériquement cette fois-ci, et suivre l'évolution de ces mêmes paramètres. Nous cherchons tout d'abord à identifier les paramètres de la loi d'évolution sur une séquence particulière, $0_2/90_4/0_2$, puis nous simulons des cinétiques d'endommagement pour d'autres séquences, qui seront comparées à des résultats expérimentaux.

VII.2.1 IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE D'ENDOMMAGEMENT SUR LA SEQUENCE $0_2/90_4/0_2$

L'identification des paramètres de la loi d'évolution est réalisée sur la séquence $0_2/90_4/0_2$. La définition de la géométrie et de l'orientation de chaque pli est faite suivant le schéma de la figure VII.1. Un essai de traction longitudinale est alors simulé sur ZeBuLoN, sur une éprouvette simple de traction, de mêmes dimensions que celles des éprouvettes utilisées expérimentalement. Les résultats expérimentaux ayant montré l'absence d'effet d'épaisseur sur la densité de fissures

(voir chapitre IV), c'est bien d , densité de fissures/mm, qui est considérée comme variable descriptive de l'endommagement.

Un premier exemple est donné figure VII.8, qui représente les cartes de la variable d à quatre niveaux de chargement différents, indiqués sur la figure, pour une éprouvette stratifiée $0_2/90_4/0_2$ non vieillie en humidité. σ représente la contrainte uni-axiale de traction longitudinale imposée de manière uniforme sur les extrémités de l'éprouvette.

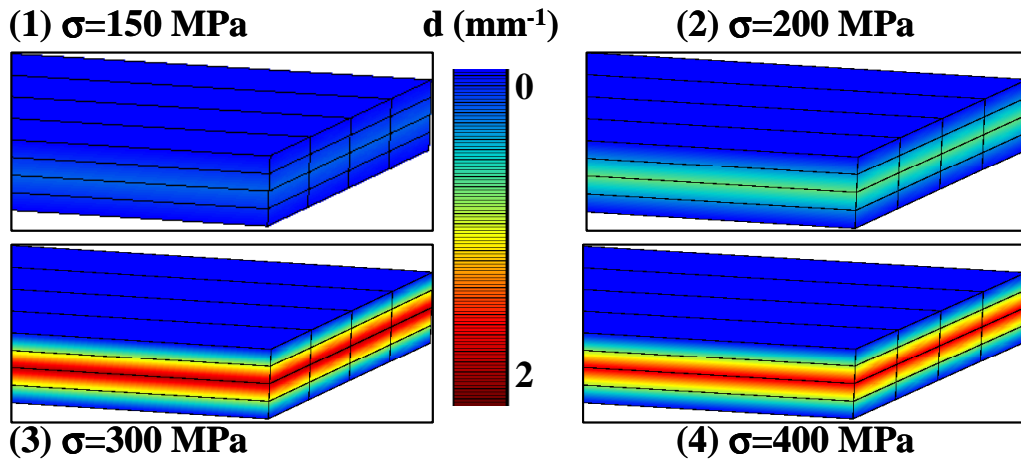


Figure VII.8 : Carte de la variable d (densité de fissures) pour quatre niveaux de chargement (éprouvette $0_2/90_4/0_2$ sollicitée en traction).

Comme observé expérimentalement, il apparaît que les plis à 0° (plis extérieurs) ne s'endommagent pas (la variable d reste à 0). C'est uniquement le pli à 90° qui s'endommage et d augmente progressivement au cours du chargement.

On peut ainsi tracer la courbe de cinétique d'endommagement, d en fonction de σ , issue de l'identification, pour cette même séquence $0_2/90_4/0_2$. La figure VII.9 représente le résultat de l'identification avec une comparaison entre les cinétiques d'endommagement numériques et expérimentales. Les résultats expérimentaux ont déjà été présentés et commentés dans le chapitre IV. Sont également indiqués les points pour lesquels ont été visualisées les cartes de la variable d de la figure VII.8 précédente. L'identification réalisée parvient à reproduire convenablement la courbes $d(\sigma)$ expérimentale.

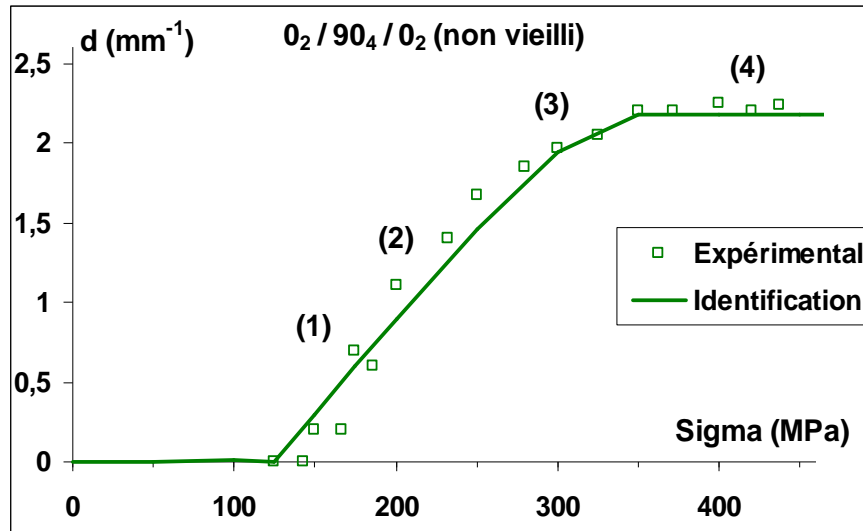


Figure VII.9 : Comparaison des cinétiques d'endommagement $d(\sigma)$ expérimentale et numérique, identifiée pour la séquence $0_2/90_4/0_2$, non vieilli et sollicitée en traction uni-axiale de 0MPa jusqu'à rupture.

VII.2.2 SIMULATION DE LA CINÉTIQUE D'ENDOMMAGEMENT SUR D'AUTRES SÉQUENCES

La simulation de la cinétique d'endommagement est alors réalisée sur les séquences $0_2/90_2/0_2$ et $0_2/90_6/0_2$, avec les mêmes paramètres que ceux identifiés auparavant. Les résultats sont donnés figure VII.10, avec une comparaison faite par rapport aux résultats expérimentaux.

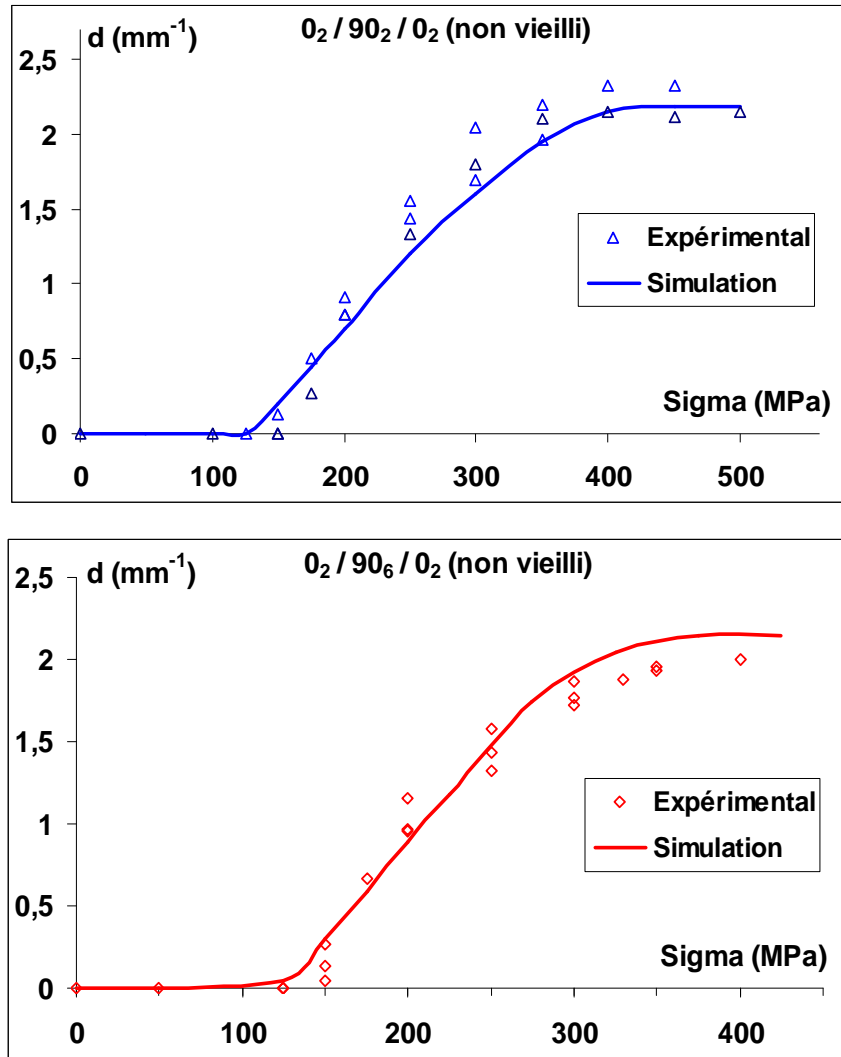


Figure VII.10 : Comparaison des cinétiques d'endommagement $d(\sigma)$ expérimentales et simulées (à partir des paramètres identifiées sur la séquence $0_2/90_4/0_2$), pour les séquences $0_2/90_2/0_2$ (fig. du haut) et $0_2/90_6/0_2$ (fig. du bas), non vieilles et sollicitées en traction uni-axiale de 0MPa jusqu'à rupture.

On obtient un bon accord entre les courbes simulées et expérimentales. L'identification réalisée parvient donc à reproduire convenablement les courbes $d(\sigma)$ expérimentales, ceci pour les trois séquences. Elle n'est pas parfaite car on a dû identifier un lot de paramètres unique, indépendant de l'épaisseur, qui soit par conséquent le même pour les trois séquences. Il semble que cette hypothèse soit assez bien vérifiée.

VII.2.3 SIMULATION DES CHUTES DE RIGIDITE

On peut également obtenir de ce type de calcul les chutes de rigidité au cours du chargement, uniquement dues à l'endommagement dans le cadre de cette section.

Chutes de rigidité locale

Le tableau VII.1 rappelle les modules d'élasticité trouvés pour le matériau unidirectionnel, commentés dans le chapitre V, et considérés comme propriétés matériau initiales pour chaque pli. La figure VII.11 représente les cartes de module longitudinal local E_p (en chaque point de Gauss) à différents niveaux de chargement, pour le cas du $0_2/90_4/0_2$, non soumis au vieillissement humide, avec $E_p = \sigma_{11}/\varepsilon_{11}$.

On peut ainsi en déduire l'évolution du module longitudinal dans chaque pli (E_p) en fonction du chargement appliqué. Un exemple est donné figure VII.12, où la rigidité dans le sens longitudinal est donnée séparément pour le pli orienté à 0° et le pli à 90° .

Module Longitudinal	E_L	39 GPa
Module transversal	E_T	17 GPa
Module de cisaillement	G	6.75 GPa
Coefficient de Poisson	ν	0.3

Tableau VII.1 : constantes élastiques du matériau unidirectionnel non endommagé.

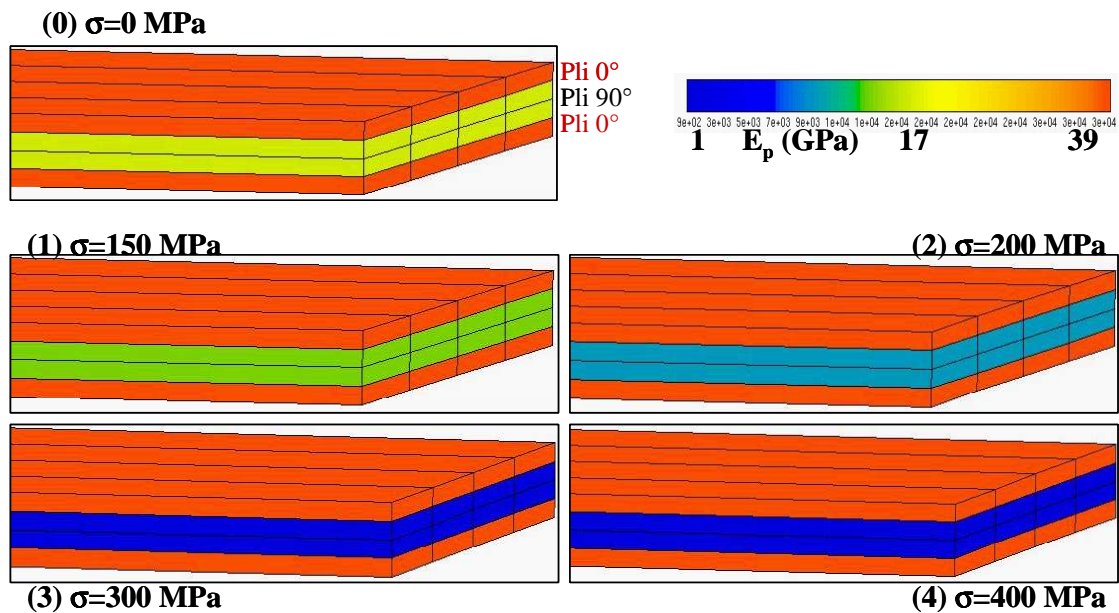


Figure VII.11 : Cartes de E_p (rigidité locale, aux points de Gauss, dans le sens longitudinal) à différents niveaux de chargement, pour la séquence $0_2/90_4/0_2$ non vieillie.

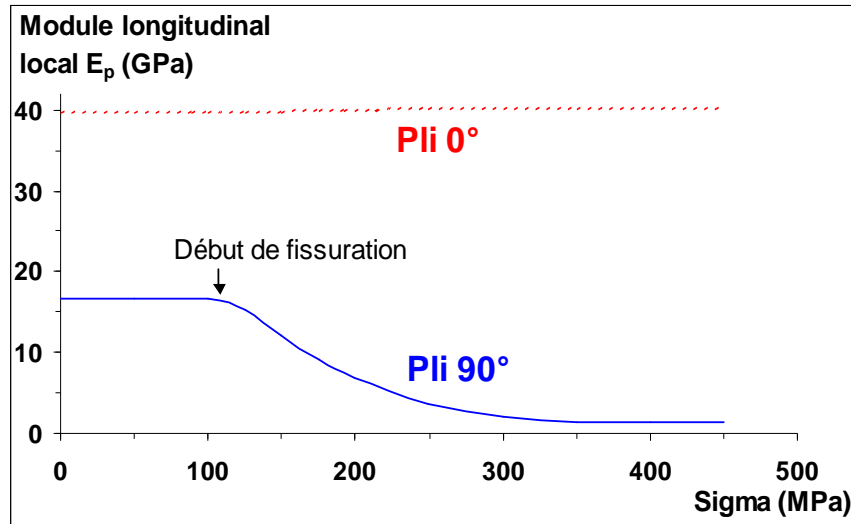


Figure VII.12 : Evolution de E_p pour chaque pli au cours du chargement, pour la séquence $0_2/90_4/0_2$ non vieillie.

Les conclusions proposées précédemment sont ici confirmées. Le pli à 0° ne s'endommage pas, la rigidité longitudinale reste celle du matériau sain (autour de 39GPa) alors que le pli à 90° s'endommage par apparition de fissures. En effet, la rigidité longitudinale du pli à 90° (dans le repère du stratifié), initialement de 17GPa, chute progressivement à partir d'un chargement appliqué d'environ 125MPa (début de fissuration) pour atteindre une valeur quasiment nulle (autour de 1GPa) à saturation de la densité de fissures.

Chutes de rigidité globale

Lors des essais expérimentaux, on détermine facilement le module longitudinal global du stratifié, noté E . C'est donc ce paramètre qui sert de comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques dans la suite.

Numériquement, E est simplement le rapport entre la moyenne des contraintes dans le sens longitudinal et la moyenne des déformations dans cette même direction, soit $E = \langle \sigma_{11} \rangle / \langle \epsilon_{11} \rangle$.

On représente ainsi les courbes $E=f(\sigma)$ (figure VII.13) et $E/E_0=f(\sigma)$ (figure VII.14), pour les trois séquences considérées, avec :

- E : rigidité globale, dans le sens longitudinal, du stratifié endommagé
- E_0 : rigidité globale, dans le sens longitudinal, du stratifié sain (i.e. non sollicité et non vieilli)
- σ : chargement uniforme de traction imposé

Les simulations, obtenues à partir des mêmes paramètres que ceux identifiés ci-dessus, sont comparées aux résultats expérimentaux (Exp.), déjà présentés et commentés dans le chapitre IV.

Il apparaît une très bonne corrélation entre résultats expérimentaux et simulations numériques, et ceci pour les trois séquences considérées.

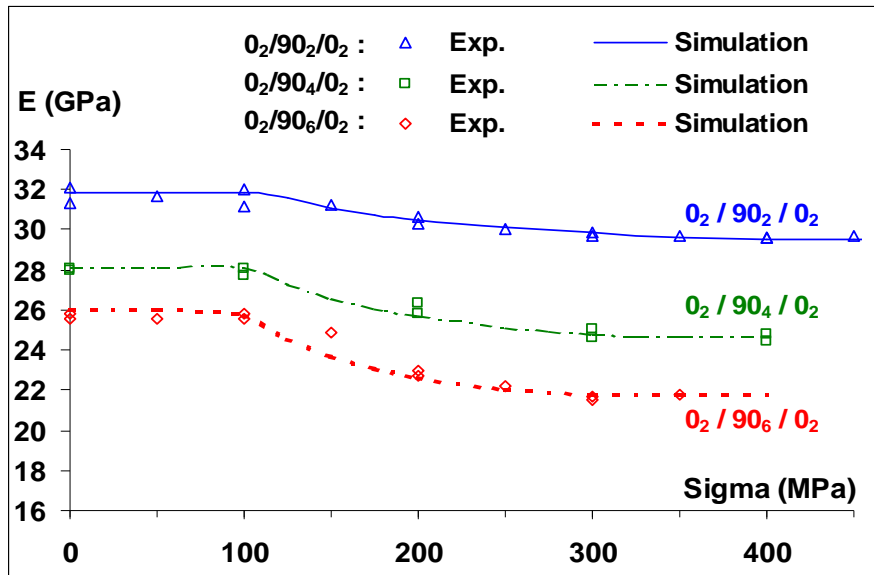


Figure VII.13 : Evolutions de rigidité E (E rigidité dans le sens longitudinal) en fonction du chargement de traction appliqué, pour les stratifiés $0_2/90_2/0_2$, $0_2/90_4/0_2$, $0_2/90_6/0_2$, (non vieillis). Comparaison entre simulations numériques (lignes) et résultats expérimentaux (signes).

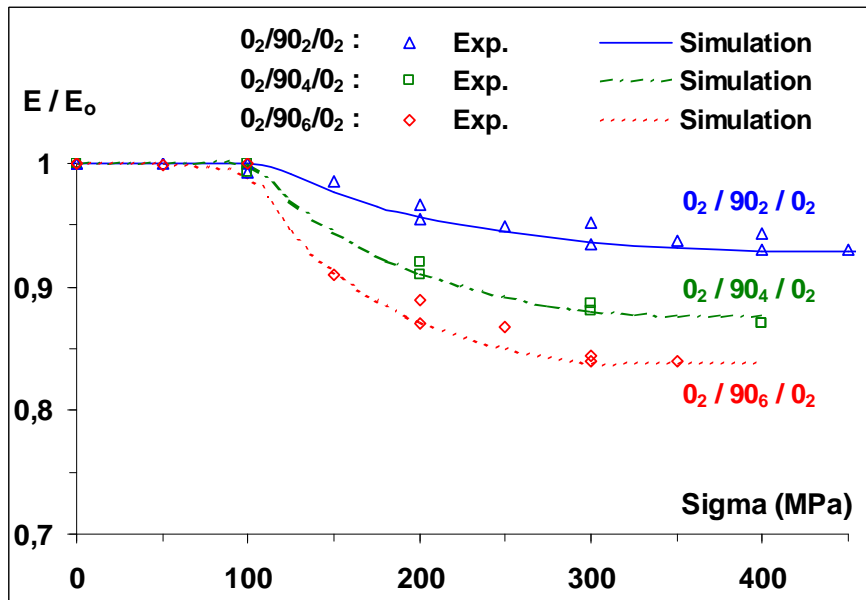


Figure VII.14 : Evolutions de rigidité E/E_0 (E rigidité dans le sens longitudinal) en fonction du chargement de traction appliqué, pour les stratifiés $0_2/90_2/0_2$, $0_2/90_4/0_2$, $0_2/90_6/0_2$, (non vieillis). Comparaison entre simulations numériques (lignes) et résultats expérimentaux (signes).

VII.2.4 EVOLUTION DE RIGIDITE LORS DE CYCLES DE CHARGE-DECHARGE

Des simulations un peu plus complexes de cycles successifs de charge-décharge ont également été réalisées. Deux exemples ont été traités :

- ❑ Quatre cycles avec chargement maximum de 200MPa à chaque charge.
- ❑ Quatre cycles avec chargement maximum de 300MPa à chaque charge.

L'évolution de rigidité dans le sens longitudinal (E/E_0) au cours des cycles est calculée pour les deux cas. Les résultats sont donnés figure VII.15. Des essais expérimentaux ont aussi été réalisés dans les conditions du 1^{er} cas de figure.

Il apparaît une baisse de rigidité importante à l'issue du premier cycle, due à la création d'une certaine densité de fissures. La rigidité diminue ensuite très légèrement lors d'un 2^{ème} chargement au même niveau, mais de manière négligeable, puis se stabilise après de nouveaux chargements de même amplitude.

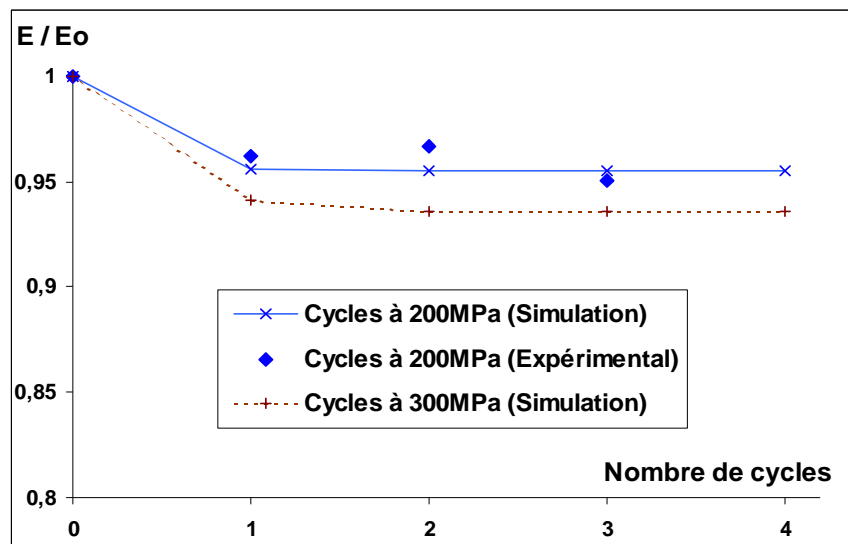


Figure VII.15 : Evolutions de rigidité E/E_0 (E rigidité dans le sens longitudinal) après différents nombres de cycles charge-décharge, pour un stratifié $0_2/90_2/0_2$ (non vieilli).

Deux cas étudiés, charge à 200MPa et charge à 300MPa.

Comparaison entre simulations numériques (lignes) et résultats expérimentaux (signes).

Conclusion

Après validation, par le modèle, des chutes de rigidité dues à l'humidité dans la section précédente, on a vu dans cette partie que le modèle numérique permet également de reproduire convenablement les chutes de rigidité dues à l'endommagement par fissuration. Reste maintenant à étudier la capacité du modèle à traiter l'addition, ou couplage dans un cadre plus général, des deux phénomènes, humidité et fissuration, objet des paragraphes suivants.

VII.3 COUPLAGE VIEILLISSEMENT-FISSURATION DANS LA SIMULATION DES PERTES DE PROPRIETES MECANQUES

Après l'analyse des baisses de rigidité dues aux deux phénomènes, absorption d'eau et fissuration, indépendamment l'un de l'autre, nous présentons dans cette partie les possibilités du modèle permettant de prendre en compte l'action couplée de ces deux composantes. Comme présenté en introduction de ce chapitre, nous avons écrit notre modèle avec la supposition (d'après les constatations expérimentales) que les deux phénomènes contribuent indépendamment à la baisse de rigidité du matériau, suivant l'équation (VII.1). Nous cherchons donc à démontrer la validité de cette hypothèse. Nous cherchons à répondre à la question suivante : Un matériau vieilli puis sollicité mécaniquement (à un niveau tel qu'on crée des fissures) et un matériau sollicité mécaniquement puis vieilli, dans les mêmes conditions, ont-ils la même rigidité finale ? Finalement, l'ordre dans lequel on soumet le matériau aux différentes sollicitations extérieures, mécanique ou humidité, a-t-il une importance sur l'amplitude des baisses de propriétés mécaniques ?

Des simulations numériques d'évolution de rigidité ont ainsi été réalisées, avec les hypothèses précédemment exposées, pour différentes conditions de couplage entre sollicitation mécanique et vieillissement imposé. Les paramètres de la loi d'évolution précédemment identifiés sont ici considérés. Des essais expérimentaux ont ensuite été menés pour tenter de valider les prévisions du modèle.

VII.3.1 CINETIQUES D'ENDOMMAGEMENT DE MATERIAU VIEILLI

De la même manière que dans la section VII.2 précédente, on simule ici l'évolution de rigidité au cours du chargement mécanique (donc avec création d'endommagement par fissuration) d'un stratifié de type $0_2/90_n/0_2$, cette fois-ci dans un état de vieillissement différent de l'état sec. Un exemple est donné sur la figure VII.16 où est représentée cette évolution de rigidité pour un $0_2/90_2/0_2$ préalablement vieilli jusqu'à saturation à 60°C -100%HR (courbe pointillée). Elle est comparée, dans la figure VII.17, au cas du matériau non vieilli (courbe continue), déjà exposé dans la section précédente, et au cas d'un matériau vieilli en immersion à 60°C . Des résultats d'essais expérimentaux pour ces mêmes conditions sont représentés par des signes. E est la rigidité dans le sens longitudinal pour un état de vieillissement et d'endommagement donné, E_0 celle pour le matériau non vieilli et non sollicité mécaniquement (donc non endommagé).

Pour le matériau vieilli tout d'abord, on s'aperçoit, comme explicité sur le graphique de la figure VII.16, que la chute de rigidité globale est la somme des chutes de rigidité dues aux deux phénomènes, vieillissement et fissuration, pris en compte séparément dans les sections précédentes. De plus, la chute de rigidité due à la fissuration apparaît être la même pour le matériau non vieilli, le matériau vieilli à 60°C-100%HR et le matériau vieilli en immersion à 60°C, soit environ 7% (figure VII.17). Ceci est normal puisque le modèle est écrit de telle sorte qu'il n'y a pas de couplage direct entre les deux phénomènes. La sensibilité du matériau à la fissuration ne dépend pas de son état de vieillissement. Les simulations sont à ce sujet bien vérifiées par les essais expérimentaux réalisés.

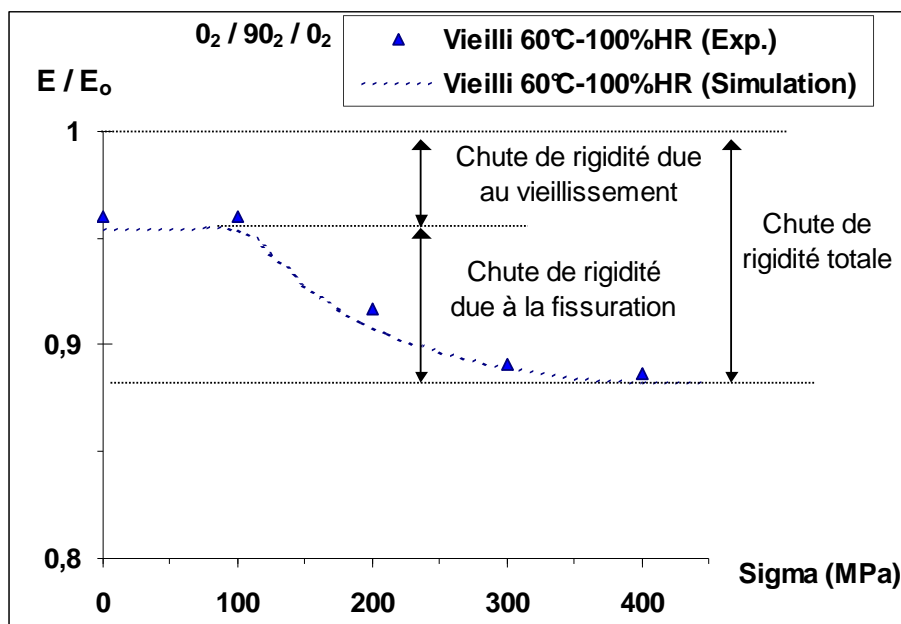


Figure VII.16 : Evolutions de rigidité E/E_0 en fonction du chargement de traction appliqué, pour un stratifié $0_2/90_2/0_2$, préalablement vieilli à 60°C-100%HR.
 Comparaison entre simulations numériques (...) et résultats expérimentaux (\blacktriangle).

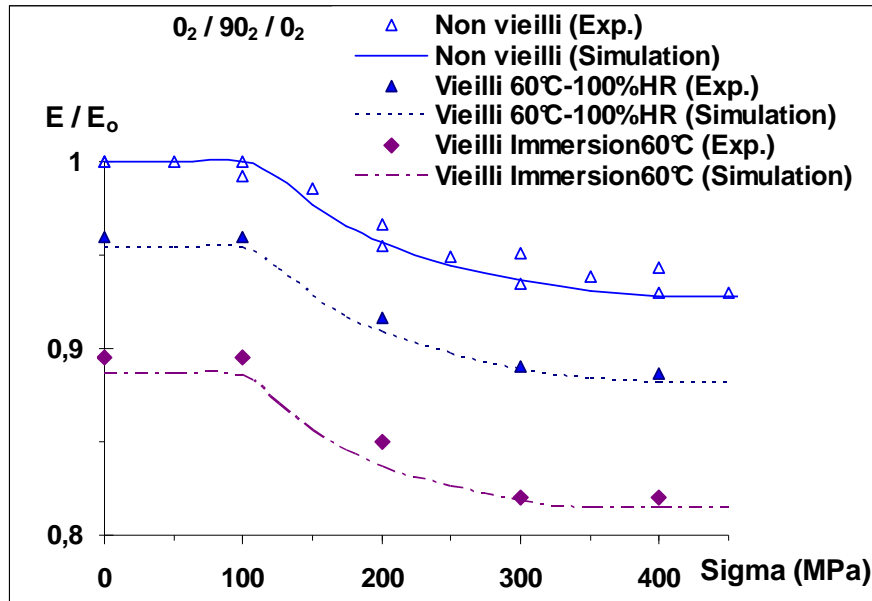


Figure VII.17 : Evolutions de rigidité E/E_0 en fonction du chargement appliqué, pour les stratifiés $O_2/90_2/O_2$, non vieilli, préalablement vieilli à 60°C-100%HR et préalablement vieilli en immersion à 60°C. Comparaison entre simulations numériques (lignes) et résultats expérimentaux (signes).

VII.3.2 EVOLUTION DE RIGIDITE AU COURS DU VIEILLISSEMENT ET DE SOLLICITATION MECANIQUE

De la même manière que dans la section VII.1, on cherche à suivre l'évolution de rigidité en continu au cours du vieillissement, mais cette fois-ci des sollicitations mécaniques susceptibles d'induire de l'endommagement peuvent intervenir.

Un premier exemple permet d'observer l'évolution simultanée des différentes variables au cours du vieillissement et de sollicitations mécaniques appliquées à certains instants. Il représente le cas d'une séquence $O_2/90_2/O_2$ (épaisseur 1.29mm), vieilli en continu à 60°C-100%HR, qui subit une sollicitation de traction longitudinale de 200MPa (pendant 2h) après 7 jours de vieillissement et 250MPa (pendant 24h) après 6 jours. Les résultats (obtenus par simulation numérique) sont donnés figure VII.18. On suit en parallèle, au cours du temps, l'évolution de la masse d'eau absorbée M_t , représentative de l'état d'avancement de la diffusion d'eau, de la densité de fissures d , représentative de l'état d'endommagement, et de la rigidité globale E/E_0 .

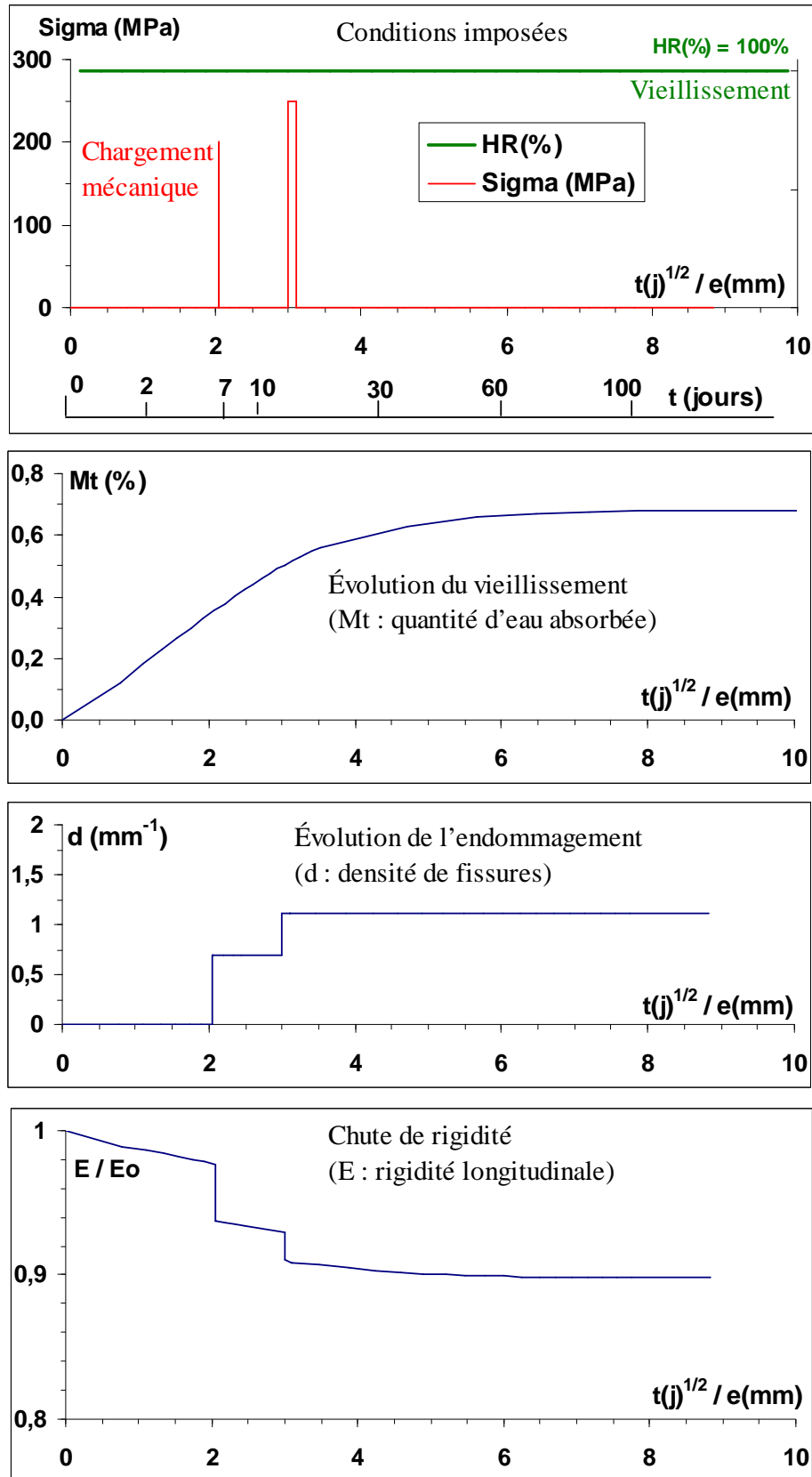


Figure VII.18 : Evolutions des différentes variables au cours du vieillissement et des chargements mécaniques imposés (courbes obtenues par simulation numérique).

Dans l'exemple choisi, on voit qu'après 7 jours de vieillissement, le module élastique dans le sens longitudinal E a baissé de 2%. La contrainte de traction longitudinale de 200MPa imposée alors déclenche un endommagement par fissuration intralaminare (dans le pli à 90°) ; une densité moyenne de 0.7 fissures/mm est créée et une baisse de rigidité supplémentaire de 4% apparaît. Suivent 8 jours supplémentaires de vieillissement pendant lesquels E baisse encore de 2%. Un nouveau chargement de 250MPa induit une baisse de E de 2%. La densité de fissures atteint cette fois-ci 1.12mm^{-1} . Enfin 115 jours supplémentaires de vieillissement induisent une nouvelle baisse de 2% avant saturation en eau et ainsi stabilisation des propriétés mécaniques.

Le suivi des différentes variables tel que décrit ci-dessus est donc possible pour tous les calculs réalisés. Par la suite, on s'attache uniquement à l'évolution de rigidité, qui est finalement la conséquence et la synthèse des différentes évolutions constatées (vieillissement et fissuration).

VII.3.3 COMPARAISON DE MATERIAUX SOLLICITES MECANIQUEMENT A DIFFERENTES DUREES DE VIEILLISSEMENT

Comme présenté en introduction de ce chapitre, on cherche à savoir si l'état d'avancement du vieillissement a une influence sur l'importance de l'endommagement induit par une sollicitation mécanique ultérieure, et si autrement, cette même sollicitation mécanique « endommageante » a une influence sur le processus d'absorption d'eau.

Les simulations présentées ci-dessous permettent de répondre à ces questions.

Le premier exemple (figure VII.19) est un ensemble de simulations numériques pour la même séquence ($0_2/90_2/0_2$), les mêmes conditions de vieillissement (simulé par calcul de diffusion), 60°C -100%HR, mais une étape de sollicitation mécanique à différents instants de vieillissement. On a ainsi les cas d'une éprouvette non sollicitée mécaniquement (courbe pointillée), puis d'éprouvettes sollicitées en traction longitudinale, à 300MPa, après respectivement 0 (matériau sec), 3, 7, 15, 30, ou 100 jours de vieillissement. Le chargement de 300MPa est choisi car il représente un niveau suffisant pour voir apparaître un endommagement par fissuration. De plus, concernant l'état de vieillissement à 100 jours, le matériau est dans un état saturé en eau ; pour les durées moindres considérées, on a un état intermédiaire entre l'état sec et l'état saturé.

Le deuxième exemple (figure VII.20) respecte les mêmes conditions que celles présentées pour le premier exemple. La seule différence est que le vieillissement imposé est ici en immersion à 60°C . Les sollicitations mécaniques sont imposées à 0, 7, 15, 30, 60, 120 ou 240 jours d'immersion. On rappelle qu'il n'y a pas de saturation en eau dans le cas de vieillissement en immersion.

On suit alors l'évolution de rigidité dans le sens longitudinal (E/E_0) au cours du vieillissement, de l'éventuelle sollicitation mécanique puis bien sûr du vieillissement qui se poursuit après cette dernière.

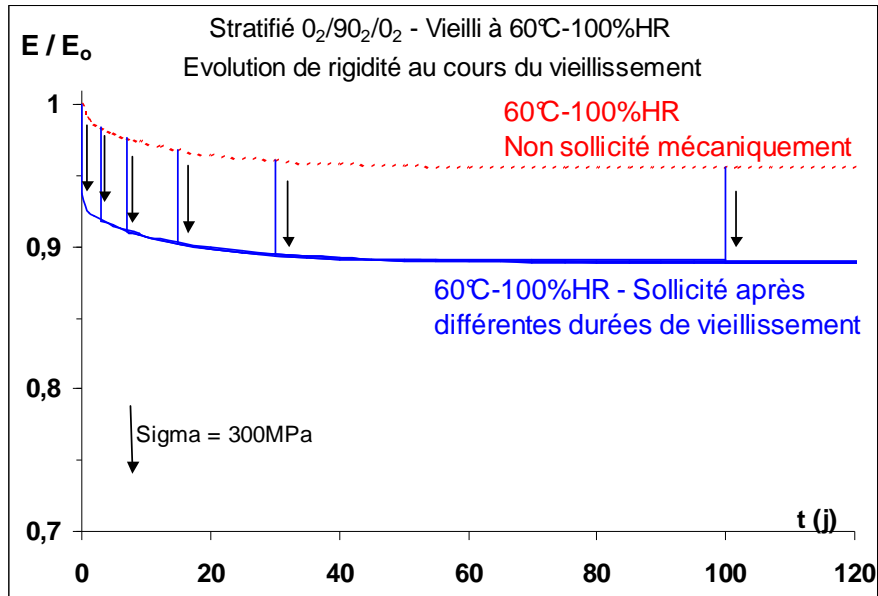


Figure VII.19 : Evolution de rigidité E/E_0 au cours du temps de vieillissement à 60°C -100%HR (Résultats de simulation numérique). Comparaison entre le cas d'un matériau non sollicité mécaniquement (...) et différents cas où le matériau est sollicité en traction longitudinale à 300MPa (indiqué par une flèche) après différentes durées de vieillissement (—).

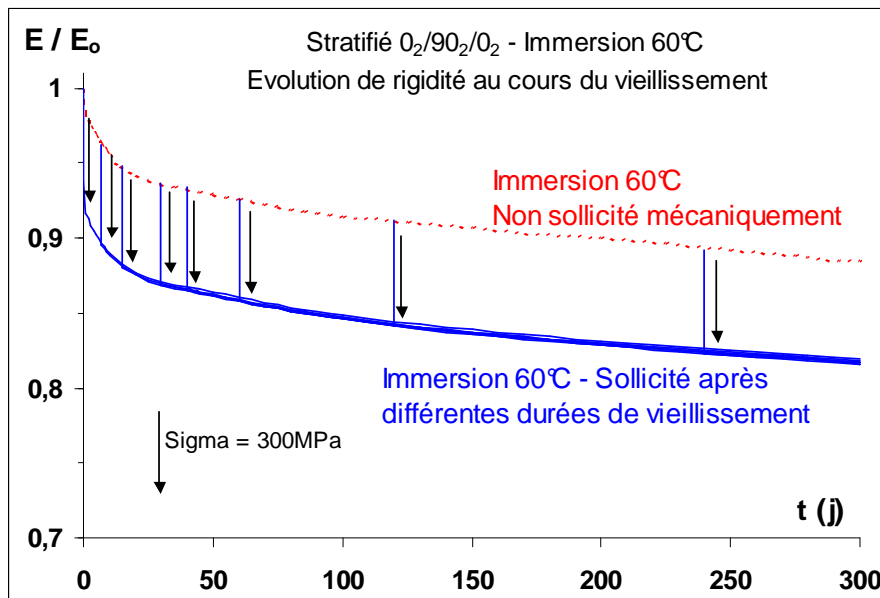


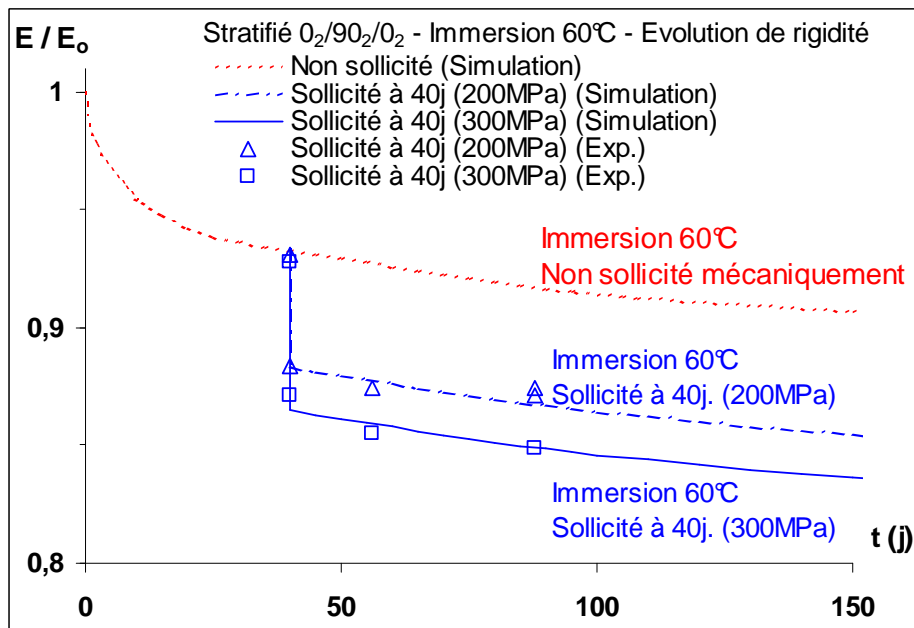
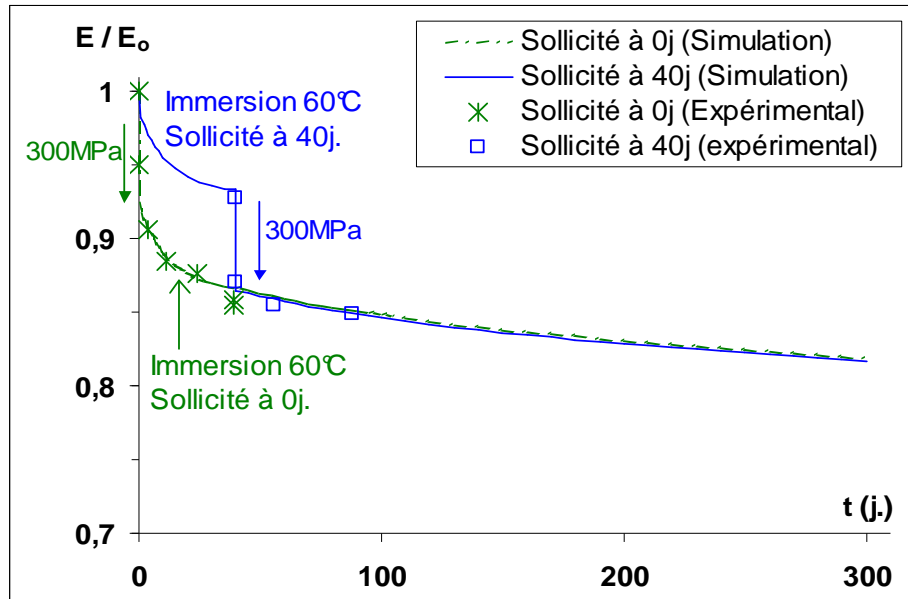
Figure VII.20 : Evolution de rigidité E/E_0 au cours du temps de vieillissement en immersion à 60°C (Résultats de simulation numérique). Comparaison entre le cas d'un matériau non sollicité mécaniquement (...) et différents cas où le matériau est sollicité en traction longitudinale à 300MPa après différentes durées de vieillissement (—).

Il apparaît clairement que l'état d'avancement de la diffusion d'eau n'a finalement pas d'influence sur la sévérité de l'endommagement créé par sollicitation mécanique. Quelle que soit la durée de vieillissement précédant la sollicitation mécanique de 300MPa, la baisse de rigidité est de l'ordre de 7% après celle-ci. De même, la baisse de rigidité lors de la suite du processus de vieillissement, après la sollicitation mécanique, est semblable quel que soit le cas testé. A l'issue de l'ensemble du processus (vieillissement et sollicitation mécanique), il y a un écart de rigidité résiduelle de moins de 0.2% entre les différents cas de figure, donc largement négligeable.

Des essais expérimentaux ont été enfin réalisés afin d'être comparés aux prévisions numériques. Trois cas de comparaison ont été réalisés.

- ❑ Le premier cas (figure VII.21) correspond au cas traité précédemment (figure VII.20). La comparaison est faite entre un matériau sollicité mécaniquement (traction longitudinale de 300MPa) puis vieilli (en immersion à 60°C), et un matériau vieilli 40jours (même condition), sollicité (même condition) puis poursuite du vieillissement.
- ❑ Dans le deuxième cas (figure VII.22), la comparaison est faite entre deux matériaux vieillis tous deux en immersion à 60°C et sollicité en traction à 40 jours de vieillissement. L'un est sollicité à 200MPa, l'autre à 300MPa.
- ❑ Dans le troisième cas (figure VII.23), la comparaison est faite entre deux matériaux vieillis en immersion à 60°C pendant 40jours puis séchés. Le premier est sollicité mécaniquement à l'issue des 40 jours de vieillissement, donc juste avant séchage. L'autre est sollicité plus tard, après 5 jours de séchage.

Dans les trois cas, la comparaison est faite entre simulations numériques (courbe trait continu) et résultats expérimentaux (signes).



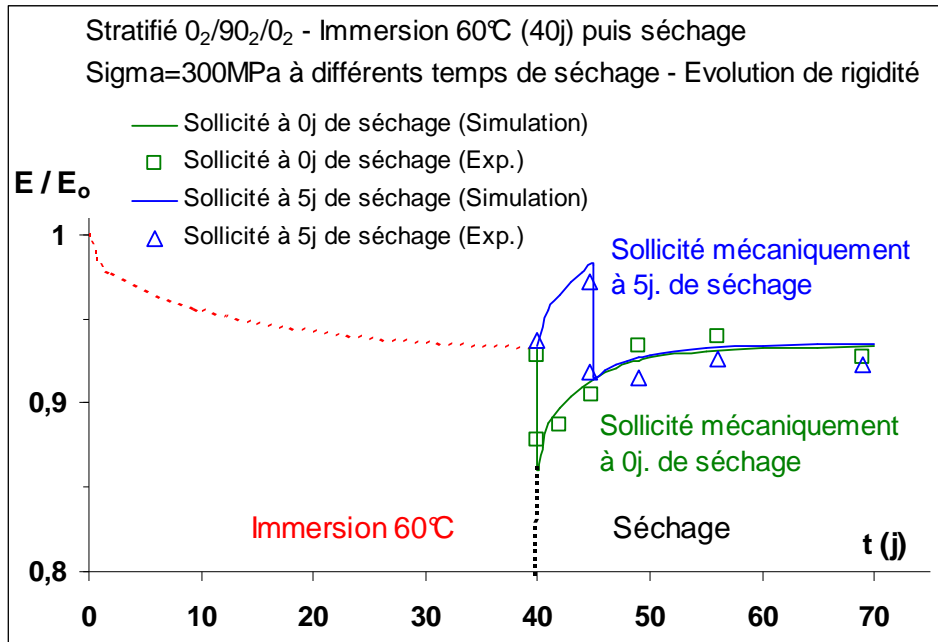


Figure VII.23 : Evolution de rigidité E/E_0 au cours du temps de séchage (après 40j de vieillissement en immersion à 60°C), pour un stratifié $0_2/90_2/0_2$.

Comparaison entre le cas d'un matériau sollicité en traction longitudinale (300MPa) avant début du séchage et le cas d'un matériau sollicité après 5 jours de séchage.

Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques.

Tout d'abord pour le premier cas (figure VII.21), les résultats expérimentaux confirment les conclusions exposées ci-dessus concernant les simulations numériques. Après 40 jours de vieillissement, la rigidité résiduelle est la même, que le matériau ait été endommagé mécaniquement avant vieillissement ou au cours de celui-ci (à 40 jours dans ce cas). Expérimentalement, on obtient aussi un écart de moins de 2% entre ces deux configurations.

Dans le deuxième cas, la baisse est logiquement plus importante pour une sollicitation de 300MPa que pour une de 200MPa (baisse de 7% à 300MPa contre 5% à 200MPa). Lors du vieillissement qui se poursuit ensuite, on s'aperçoit que l'écart de rigidité entre les deux cas de figure demeure le même. Là encore, pas de couplage direct entre fissuration et absorption d'eau. Le fait que l'endommagement, c'est à dire la densité de fissures, soit plus ou moins important au sein du matériau, n'a pas d'impact sur la capacité de celui-ci à absorber de l'eau plus ou moins vite.

Le troisième cas prend en compte une phase de séchage supplémentaire. Après 5 jours de séchage par exemple, on a une rigidité semblable entre les cas pour lesquels le matériau est endommagé par sollicitation mécanique avant séchage ou pendant celui-ci. De même après 30 jours de séchage (à $t=70\text{j}$), on obtient une rigidité résiduelle semblable dans les deux cas (E/E_0 de l'ordre de 0.93).

VII.3.4 EXEMPLE DE COUPLAGE DIRECT ENTRE DIFFUSION ET ENDOMMAGEMENT

Même si le matériau de l'étude ne permet pas d'observer de couplage direct entre endommagement et diffusion d'eau, nous souhaitons tout de même, comme présenté en introduction de ce chapitre, proposer un outil numérique permettant de traiter ce type de cas. Nous traitons donc dans ce paragraphe un exemple permettant d'illustrer ce type de couplage. Bien sûr, nous n'avons pas les données expérimentales pour valider les simulations proposées. Nous donnons simplement les résultats de calculs numériques, basés sur un couplage arbitraire entre les deux phénomènes.

On présente tout d'abord l'influence que peut avoir le niveau d'endommagement sur la cinétique d'absorption d'eau. On propose ainsi la détermination des cinétiques d'absorption (en immersion à 60°C) de stratifiés de type $0_2/90_4/0_2$ qui ont subi préalablement différents niveaux de chargement.

Les résultats numériques sont donnés figure VII.24. Pour chaque courbe est indiqué le niveau de chargement de traction considéré et le niveau d'endommagement induit, donné par la densité de fissures d .

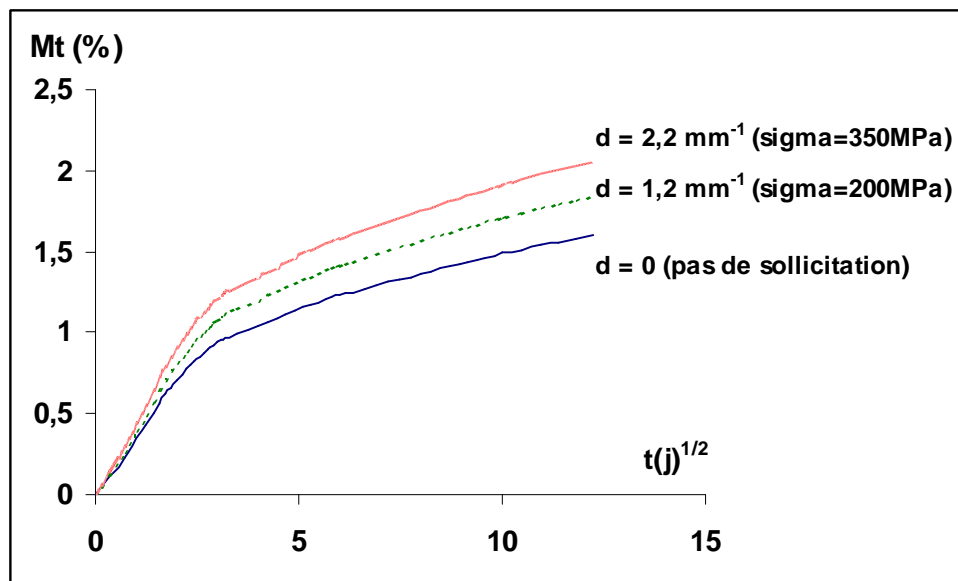


Figure VII.24 : Cinétiques d'absorption d'eau (en immersion à 60°C) pour différents niveaux d'endommagement, pour des stratifiés de type $0_2/90_4/0_2$.

On visualise ainsi clairement l'influence directe du niveau d'endommagement sur la cinétique d'absorption. La présence de fissures au sein du matériau, représentatif d'un certain état d'endommagement, contribue à accélérer la diffusion d'eau et permet une absorption plus conséquente.

De la même manière que dans le paragraphe VII.3.2, il est possible de simuler la durée de vie étape par étape, lorsque des sollicitations mécaniques et environnementales se superposent. On établit arbitrairement la durée et la sollicitation lors de chaque étape. Dans l'exemple proposé, le matériau subit les sollicitations suivantes :

- ❑ Charge-décharge à 175MPa, absorption pendant 7 jours
- ❑ Charge-décharge à 200MPa, absorption pendant 45 jours
- ❑ Charge-décharge à 350MPa, absorption pendant 100 jours

L'outil numérique permet de suivre en continu les évolutions de l'endommagement et de la prise de poids par absorption d'eau (figure VII.25). L'exemple traité est représenté par la courbe noire et est comparé aux cas présentés dans la figure VII.24 précédente.

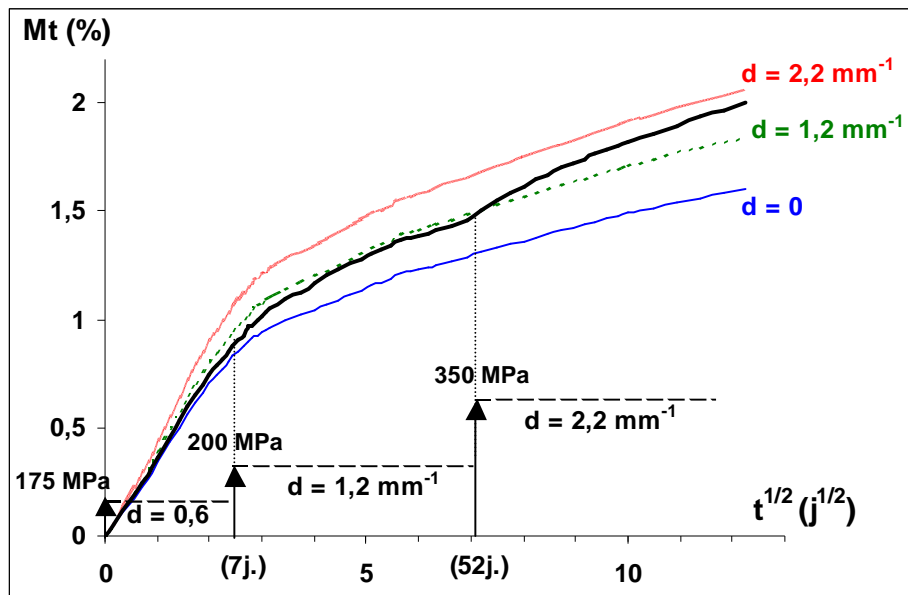


Figure VII.25 : Illustration du couplage absorption-endommagement.
Cinétique d'absorption d'eau (en immersion à 60°C) et évolution de l'endommagement d'un stratifié de type O₂/90₄/O₂ simultanément vieilli et sollicité mécaniquement.

On voit clairement que la courbe représentant le chargement décrit ci-dessus est proche du matériau vierge au début de l'absorption puis s'approche progressivement du matériau fortement endommagé après sollicitation mécanique à des niveaux élevés.

La baisse de rigidité qui en découle est immédiate, comme décrit dans les paragraphes précédents, et les conclusions sont les mêmes que celle exposées ci-dessus.

VII.4 CONCLUSION DE LA PARTIE SIMULATION

Les différentes sections de cette partie ont permis de démontrer les différentes possibilités offertes par l'outil numérique mis au point et confronté aux résultats obtenus expérimentalement. Tout d'abord, la possibilité de simuler un calcul de diffusion d'eau. En imposant les conditions de vieillissement (température et humidité) souhaitées sur les différentes surfaces latérales de la structure, il est possible de suivre en continu au cours du temps de vieillissement l'évolution de la variable humidité en chaque point du matériau et ainsi l'évolution des profils d'eau. Différentes configurations de vieillissement peuvent ainsi être traitées. Des conditions de diffusion unidirectionnelle ou multidirectionnelle, pour laquelle on peut imposer une vitesse de diffusion différente suivant les directions. Des conditions symétrique ou dissymétrique, pour laquelle il est possible d'imposer des conditions de température et/ou d'humidité différentes sur les différentes faces latérales. L'estimation du taux d'humidité en un point particulier, le temps nécessaire pour atteindre un certain profil d'eau, l'état de saturation par exemple, sont des paramètres que l'utilisateur peut alors déterminer suivant ses besoins. Il est également possible de simuler des cycles d'absorption-séchage ou d'alternance entre des conditions de vieillissement différentes. Dans tous les cas de figure, des essais expérimentaux ont démontré la pertinence des prévisions numériques.

Ensuite, la possibilité de simuler un essai mécanique, prenant en compte d'une part un gradient de propriété au sein de la structure, dû à un certain degré d'avancement du vieillissement, et d'autre part le phénomène de fissuration intralaminare. Il est ainsi possible de suivre en continu au cours du vieillissement et/ou des sollicitations mécaniques imposées, l'évolution de rigidité du matériau.

Dans le cadre de l'étude, nous nous sommes attachés aux seuls paramètres d'élasticité, car identifiés expérimentalement comme les seuls à évoluer au cours du vieillissement. Il serait bien sûr possible, grâce au modèle, d'envisager de la même manière l'évolution d'autres paramètres de la loi de comportement, dans le cadre d'un matériau qui serait différemment sensible au vieillissement.

CHAPITRE VIII

VALIDATION SUR STRUCTURE DE TYPE TUBE

VIII.1 PRESENTATION DES TUBES	212
VIII.2 ESSAIS DE TRACTION SUR TUBES	214
VIII.3 CALCULS NUMERIQUES SUR TUBES ET ESSAIS DE VALIDATION.....	216
<i>VIII.3.1 Définition de la géométrie et de l'orientation des plis</i>	216
<i>VIII.3.2 Calcul de diffusion</i>	217
<i>VIII.3.3 Calcul mécanique</i>	219

CHAPITRE VIII

VALIDATION SUR STRUCTURE DE TYPE TUBE

L'ensemble des résultats expérimentaux, notamment les cinétiques d'absorption d'eau, puis les essais mécaniques de traction, ont été réalisés sur des éprouvettes planes. De même, l'ensemble des simulations numériques, présentées dans les deux chapitres précédents, ont été menées sur ce même type de structure. Nous souhaitons donc valider l'outil numérique développé sur une structure plus complexe. En fonction des possibilités de mise en œuvre et des moyens d'essais disponibles, nous avons choisi une structure de type tube, avec différentes orientations de renfort.

Après présentation des caractéristiques des tubes considérés, nous présentons dans ce chapitre les résultats de simulation obtenus, en considérant les paramètres identifiés sur éprouvette plane. Des résultats de calcul de diffusion puis de calcul mécanique, couplant prise en compte de l'humidité et de l'endommagement par fissuration, sont présentés. Enfin, des essais expérimentaux de validation ont été réalisés. Les comparaisons avec les prévisions du modèle sont également proposées dans ce chapitre.

VIII.1 PRESENTATION DES TUBES

On cherche à réaliser des essais de validation sur un type de structure différent mais avec un matériau semblable à celui considéré pour l'identification sur plaque. Les caractéristiques suivantes sont donc considérées, comparées à celles des plaques planes :

- Même type de résine époxy : DGEBA LY5052 avec le durcisseur associé
- Même type de fibres : Verre de type E
- Même taux de fibres : environ 55% en volume

Les tubes sont fabriqués par la société Bretagne Composite, par enroulement filamentaire. Un exemple de tube $\pm 45^\circ$ est donné sur la figure VIII.1.



Figure VIII.1 : Photo de tube considéré pour l'étude (tube $\pm 45^\circ$).

Dimensions des tubes :

Les essais choisis sont de type traction longitudinale (voir ci-dessous). En fonction des moyens d'essai à notre disposition, notamment des mors d'amarrage, les dimensions suivantes sont définies (figure VIII.2) :

- Diamètre extérieur = 33mm
- Diamètre intérieur = 31mm
- Epaisseur = 2mm

L'épaisseur est choisie relativement faible afin d'avoir des durées de vieillissement raisonnables.

Séquences d'empilement :

L'objectif est de retrouver, lors des essais mécaniques sur tube, les mêmes types d'endommagement que ceux rencontrés sur éprouvette plane, c'est à dire un endommagement par fissuration intralaminare qui apparaît dans les plis désorientés par rapport à l'axe de sollicitation (voir chapitre IV). Nous choisissons donc les séquences suivantes :

- [+45/-45]
- [70/20]

Ces séquences sont ainsi susceptibles de présenter un endommagement par fissuration intralaminare, lors de sollicitation de traction longitudinale, d'après les résultats d'autres études sur ce même type de structures [Macquaire, 1993] ; également, les constantes élastiques sont susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement en milieu humide.

VIII.2 ESSAIS DE TRACTION SUR TUBES

Des essais de traction longitudinale ont été réalisés sur les tubes présentés ci-dessus, suivant les mêmes conditions que pour les tests sur éprouvettes planes (voir section II.2.2 du chapitre II) :

- ❑ Pilotage en charge
- ❑ Vitesse de sollicitation : 0.5MPa/s
- ❑ Cycles de charges-décharges par palier de 50MPa jusqu'à rupture
- ❑ Mesure de Force : cellule de force de 5 Tonnes
- ❑ Mesure d'allongement : mesure d'allongement longitudinal par des extensomètres et de déformation transversale par des jauges de déformation (figure VIII.3).

Pour ce dernier point, notons l'utilisation de deux extensomètres diamétralement opposés, de façon à s'affranchir d'un éventuel effet de désalignement du tube (par calcul de la moyenne des allongements mesurés sur chacun). Une vue générale du montage utilisé est donnée sur la figure VIII.2 et un zoom sur la zone du tube sur la figure VIII.3.

Il faut signaler également le système d'amarrage particulier pour ce type d'essai. Le tube est préalablement collé dans l'extrémité du mors qui est ensuite relié au reste du système d'attache.

Des tubes non vieillis et vieillis en immersion ont été successivement testés suivant ce protocole. Les résultats sont donnés dans le paragraphe VIII.3, en terme d'évolution de rigidité du tube au cours du chargement, et sont comparés aux prévisions numériques.

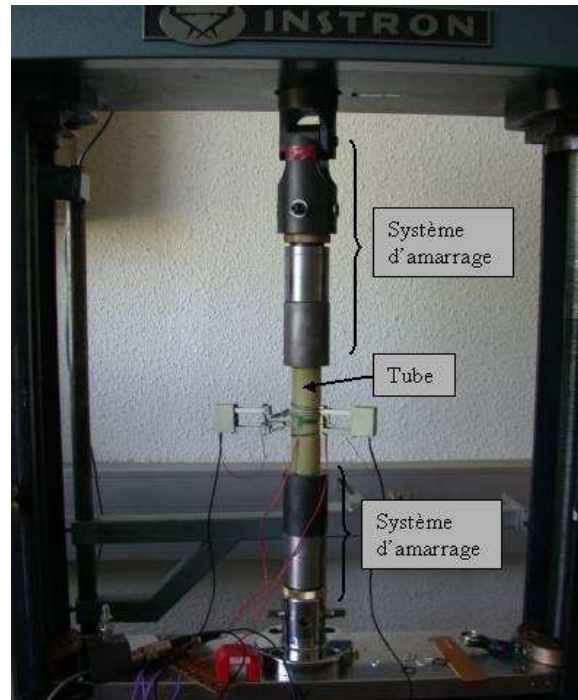


Figure VIII.2 : Vue générale du montage de traction sur tube.

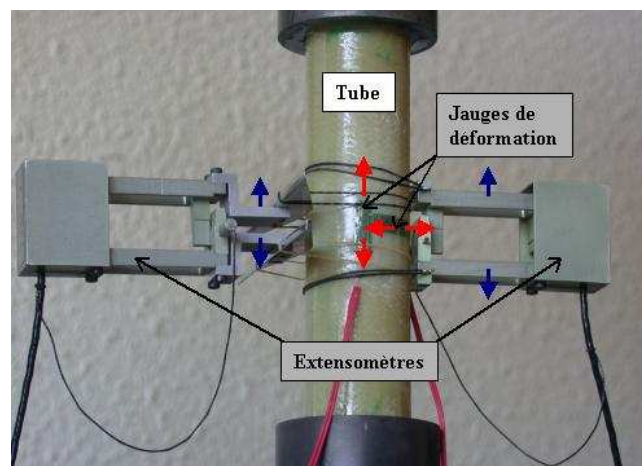


Figure VIII.3 : Zoom sur la zone du tube.

La photo de la figure VIII.4 représente le faciès de rupture d'un tube $[+45/-45]$ après essai de traction longitudinale.



Figure VIII.4 : Faciès de rupture d'un tube $[+45/-45]$ après essai de traction longitudinale.

VIII.3 CALCULS NUMERIQUES SUR TUBES ET ESSAIS DE VALIDATION

La même procédure que celle adoptée sur éprouvette plane est reproduite ici pour évaluer numériquement l'évolution de rigidité d'un tube au cours du vieillissement et d'une sollicitation mécanique de traction longitudinale. Les différentes étapes sont ainsi reproduites : calcul de diffusion puis calcul mécanique. La loi de comportement considérée est la même que pour les éprouvettes planes, avec les paramètres identifiés justement sur ces dernières.

VIII.3.1 DEFINITION DE LA GEOMETRIE ET DE L'ORIENTATION DES PLIS

Il s'agit ici d'établir la géométrie et le maillage considéré, puis d'affecter l'orientation principale du renfort pour chaque pli. Un exemple est donné sur la figure VIII.5 pour un tube $[+45/-45]$.

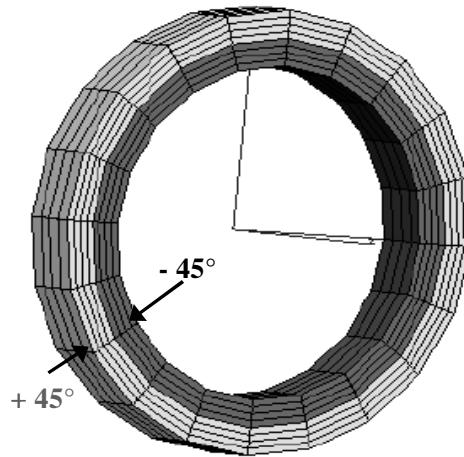


Figure VIII.5 : Maillage et définition de l'orientation de chaque pli d'un tube [+45/-45].

VIII.3.2 CALCUL DE DIFFUSION

Comme présenté en détail dans les chapitres V et VI, la première étape d'un calcul couplé diffusion/mécanique est la simulation de l'étape de diffusion d'eau.

□ Conditions aux limites :

Il faut imposer les conditions aux limites, sur les surfaces externes, en termes de température et de taux d'humidité. Comme validé expérimentalement sur éprouvettes planes, on néglige ici la diffusion à partir des extrémités du tube et on considère uniquement une diffusion unidirectionnelle à partir des surfaces latérales. Il est cependant tout à fait possible de considérer cette diffusion avec le modèle.

Un exemple de conditions aux limites est schématisé figure VIII.6, pour le cas d'un vieillissement en immersion et d'une diffusion symétrique à partir des surfaces intérieures et extérieures.

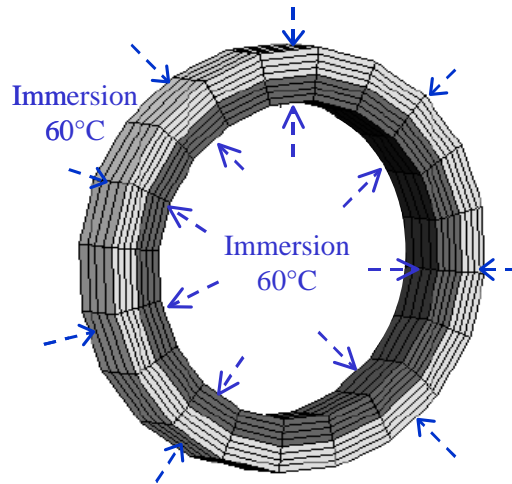


Figure VIII.6 : Exemple de conditions aux limites imposées au tube pour un calcul de diffusion.

Comme abordé dans le chapitre VI, différents cas de figure peuvent être traités. Les faces intérieure et extérieure peuvent être soumises à des vieillissement différents, ou encore une des face peut être confrontée à un environnement sec. Ces différentes possibilités ne sont pas abordées ici mais les conclusions seraient les mêmes que celle apportées pour les calculs sur éprouvettes planes.

□ Résultats :

De la même manière que sur éprouvette plane, on obtient, à l'issue du calcul de diffusion, la carte de la variable humidité C_e en tout point de la structure, après une durée de vieillissement donnée, également la cinétique d'absorption d'eau sur tout le volume. Un exemple de carte de C_e est donné figure VIII.7, pour un tube [+45/-45], vieilli 74 jours en immersion à 60°C.

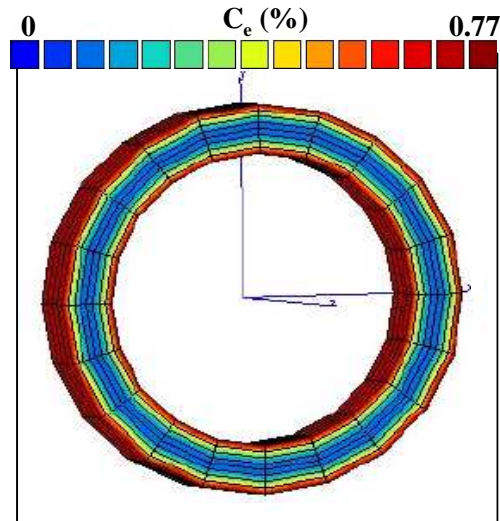


Figure VIII.7 : Carte de la variable C_e après un vieillissement de 74 jours en immersion à 60°C, pour un tube $[+45/-45]$

Un exemple de cinétique d'absorption d'eau est proposé figure VIII.8, pour le cas d'un tube vieilli à 60°C-100%HR. La comparaison est faite entre simulation numérique et résultats expérimentaux de pesées, également entre résultats sur tube et sur éprouvette plane.

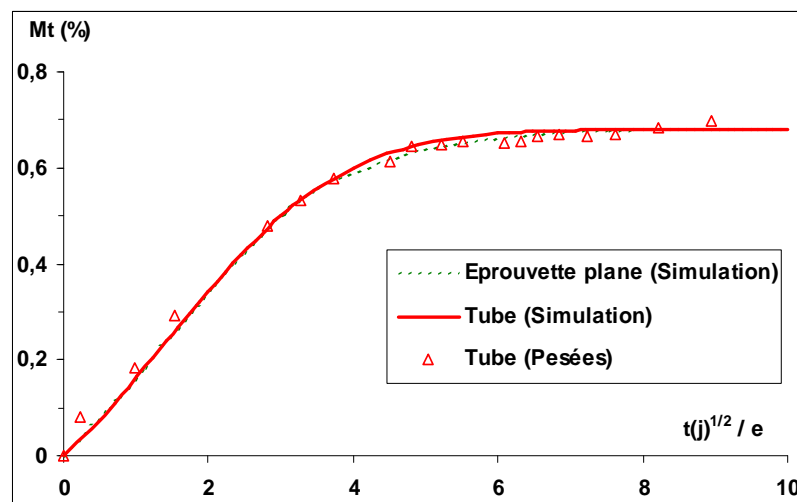


Figure VIII.8 : Cinétiques d'absorption d'eau, pour un vieillissement à 60°C-100%HR.

VIII.3.3 CALCUL MECANIQUE

□ Méthode de calcul :

De façon à pouvoir être comparé aux essais expérimentaux, la simulation d'un essai mécanique sur tube doit reproduire les mêmes caractéristiques. Un chargement de traction longitudinale est donc appliqué de manière homogène sur les deux extrémités du tube. On détermine alors la

rigidité globale dans le sens longitudinal, notée E , de la même manière que sur éprouvette plane (voir chapitre VII). Egalement, la manière de prendre en compte un certain état de vieillissement du matériau est inchangée. La prise en compte, dans un calcul par éléments finis, de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'état de diffusion d'eau, est développée dans le chapitre V. Comme indiqué en introduction de cette section, le mode d'endommagement par fissuration intralaminare est le seul considéré le calcul (car le choix des séquences indique que c'est le mode d'endommagement qui intervient) et les paramètres de la loi d'endommagement sont ceux identifiés sur éprouvette plane.

□ Résultats :

- Tubes non vieillis :

Tout d'abord, nous avons déterminé l'évolution de rigidité au cours du chargement mécanique imposé, pour les deux séquences $[+45/-45]$ et $[70/20]$ de matériau non vieilli. Les résultats sont donnés sur le graphique de la figure VIII.9. La comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux (décrits dans la section VIII.2 ci-dessus) est proposée.

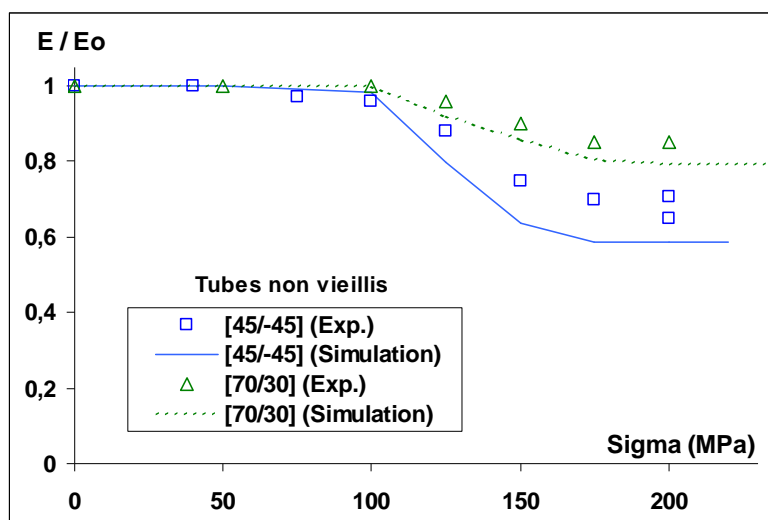


Figure VIII.9 : Evolutions de rigidité, au cours du chargement, de tubes $[+45/-45]$ et $[70/20]$ non vieillis. Comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux (Exp.).

La cinétique d'endommagement est assez semblable pour les deux séquences. Il n'y a pas d'endommagement pour des niveaux de chargements inférieurs à 100MPa. Pour des chargements supérieurs, l'endommagement apparaît et augmente progressivement avec l'augmentation de la

charge appliquée. Enfin on retrouve le même phénomène de niveau limite d'endommagement que celui observé sur éprouvette plane. Il existe un plateau de densité de fissures maximale.

Il apparaît par contre un léger écart entre résultats expérimentaux et prévisions du modèle, écart qui peut avoir les origines suivantes. Tout d'abord, il est possible que les cycles thermiques, lors de la mise en œuvre, n'aient pas été tout à fait les mêmes pour les plaques et les tubes. Surtout, le mode de mise en œuvre et le mode de tissage des fibres n'est pas le même pour les deux types de structures. Les plaques sont obtenues à partir de tissu satin 4 (cf. section II.1 du chapitre II) alors que les tubes sont obtenus par enroulement filamenteux. L'influence de l'arrangement particulier de type tissu sur la cinétique d'endommagement a déjà été présentée et discutée dans le chapitre IV. On imagine donc assez facilement que la cinétique d'endommagement par fissuration soit légèrement différente entre ces deux types d'arrangements de fibres. Ainsi, les courbes de simulation sont obtenues en considérant les coefficients identifiés sur éprouvette planes de type tissu satin 4, qui est le seul type d'éprouvette qui était à notre disposition, alors que les tubes ne présentent pas ce type de structure. Ceci peut donc expliquer les écarts observés. Cependant, les différences demeurent relativement faibles, et on peut considérer que l'outil numérique permet de prévoir convenablement la cinétique d'endommagement par fissuration pour une structure de type tube.

- Tubes vieillis :

Le même type de calcul a ensuite été réalisé sur tubes (virtuellement) vieillis. La séquence d'empilement [+45/-45] et un vieillissement de 74 jours en immersion à 60°C ont été considérés. Des essais expérimentaux de validation ont également été menés pour des tubes vieillis dans ces mêmes conditions. Courbes de simulation numérique et résultats expérimentaux sont reproduits figure VIII.10. Une comparaison est faite entre tubes vieillis et tubes non vieillis.

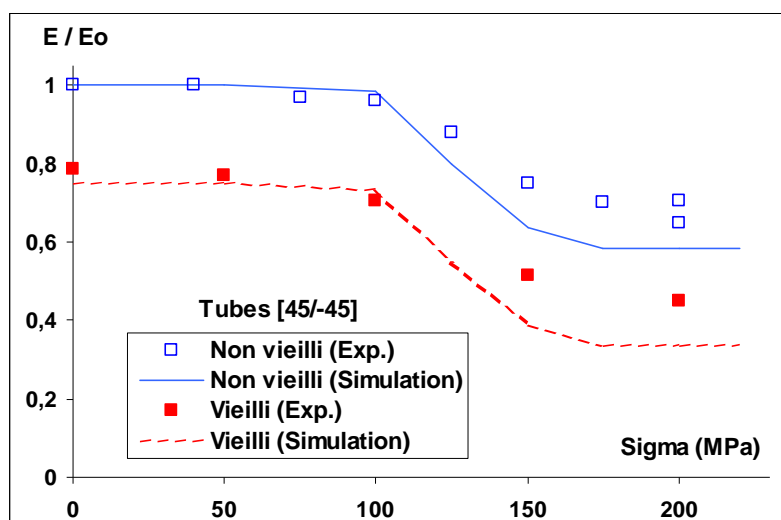


Figure VIII.10 : Evolutions de rigidité au cours du chargement de tubes [+45/-45] non vieillis et vieillis 74 jours en immersion à 60°C. Comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux (Exp.).

Tout d'abord, on retrouve le même type de résultats et de conclusions que ceux observés sur éprouvette plane. Pour les tubes non vieillis, l'interprétation des résultats a été discutée ci-dessus. Pour les tubes vieillis, on retrouve le fait qu'avant toute sollicitation mécanique, on a baisse de rigidité sensible (de l'ordre de 23% pour l'état de vieillissement considéré), due au cycle de vieillissement imposé. Ensuite, la rigidité baisse au cours du chargement mécanique, en raison cette fois-ci de l'endommagement par fissuration. La cinétique d'endommagement est sensiblement la même que pour le matériau non vieilli, ce qui confirme que, pour le matériau de l'étude, la présence d'humidité ne contribue pas à modifier la cinétique d'endommagement.

Par contre, un léger écart entre prévisions du modèle et résultats expérimentaux est observé également sur tube vieilli. Pour les sollicitations mécaniques les plus élevées, et par conséquent les niveaux d'endommagement maximums (proche de la rupture), les écarts sont tout de même inférieurs à 10%. Les mêmes explications que celles avancées dans le paragraphe précédent peuvent expliquer les différences : différence de structure entre matériau tissé pour les éprouvettes planes et enroulement filamenteux pour les tubes, différence de cycle thermique lors de la mise en œuvre.

Malgré tout, on peut conclure que les résultats sont concluants et que le modèle est apte à donner une estimation précise de l'état de rigidité et d'endommagement pour n'importe quel état de vieillissement et niveau de sollicitation mécanique, pour une structure autre (un tube) que celle qui a été considérée pour identifier les paramètres du modèle (éprouvette plane en l'occurrence).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude avait un double objectif. En premier lieu, nous souhaitions déterminer expérimentalement les cinétiques d'absorption d'eau et la sensibilité du matériau composite de l'étude, au vieillissement d'une part, à la fissuration intralaminaire d'autre part. Ainsi, l'objectif était de mieux comprendre l'effet de l'eau et de sollicitations mécaniques aux différentes échelles du matériau et identifier l'évolution de différents paramètres mécaniques au cours du vieillissement et/ou de chargement mécanique.

En second lieu, nous souhaitions mettre en place, à partir des constatations expérimentales, un outil numérique permettant de prévoir la durée de vie pour n'importe quelles conditions de température, d'humidité et état d'endommagement, et évaluer en continu au cours du vieillissement les propriétés du matériau.

La première étape du travail a consisté à déterminer comment et à quelle vitesse le matériau absorbe de l'eau, puis l'influence de ce vieillissement sur différentes de ses propriétés. Les conclusions et discussions sur ces résultats ont déjà été développées au terme des chapitres III et IV ; nous rappelons ici les résultats majeurs. Tout d'abord, une distinction est mise en évidence suivant la sévérité des conditions de vieillissement. En humidité relative, que l'on peut qualifier de conditions peu sévères, la cinétique d'absorption est fickienne quelle que soit la température. Les relations, importantes car introduites ensuite dans le code de calcul, entre paramètres de diffusion (coefficient de diffusion et prise de poids à saturation) et température et humidité relative du milieu, ont été établies. En immersion, la cinétique de diffusion est semblable aux temps courts, jusqu'à atteindre un « pseudo niveau de saturation », puis il y a reprise et augmentation continue de l'absorption d'eau. Ensuite, des essais mécaniques de traction ont permis d'établir des relations linéaires de baisse des constantes élastiques et des propriétés à rupture en fonction de la masse d'eau absorbée à saturation, relations uniques et communes à toutes les températures et taux d'humidité du milieu considérés. Ces lois sont également primordiales car introduites dans la loi de comportement du modèle numérique. La variable importante, pour estimer les propriétés mécaniques pour un état de vieillissement donné, est donc bien la variable humidité. Ces évolutions sont réversibles après séchage, quelles que soient les conditions de vieillissement. Il apparaît par contre que, pour le composite considéré, les composantes plastiques et visqueuses ne sont pas sensibles au vieillissement. Enfin, des essais thermomécaniques de DMTA ont permis

d'établir une baisse linéaire de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la même variable humidité, baisse également réversible après séchage. L'ensemble de ces résultats a donc conduit à établir le scénario de cinétique de vieillissement hygrothermique développé dans le chapitre IV et résumé ici. Il peut se décomposer en trois phases, plus ou moins rapides selon la température, la troisième phase n'apparaissant que pour des conditions sévères (immersion) :

1- Pénétration des premières molécules d'eau dans le polymère, qui se lient aux sites polaires en cassant les liaisons secondaires, ce qui provoque le phénomène de plastification du réseau. La cinétique de diffusion a un aspect fickien, la T_g et les constantes élastiques diminuent en raison de l'évolution de la résine.

2- Tous (ou presque) les sites polaires sont liés à une molécule d'eau. On arrive au plateau de saturation de la cinétique fickienne. Le réseau est plastifié au maximum. la T_g atteint une valeur minimum.

3- L'eau qui pénètre ensuite dans le polymère ne peut le faire que dans des microvolumes créés par la dégradation des interfaces fibre/matrice et le gonflement. Les propriétés mécaniques peuvent encore évoluer par rapport à la phase 2.

La deuxième étape a concerné l'analyse du phénomène d'endommagement par fissuration intralaminare, tout d'abord découplé puis couplé au phénomène de vieillissement. La mise au point d'outils spécifiques de microscopie et d'imagerie a permis l'observation des éprouvettes, la détection des fissures, en cours d'essai de traction, et ainsi la détermination de l'évolution de l'endommagement en fonction du chargement imposé. Pour le matériau sec (non vieilli) tout d'abord, il est démontré que la cinétique d'endommagement ne dépend pas de l'épaisseur du pli fissuré, en raison de la structure tissée particulière.

Ensuite, plusieurs approches de couplage diffusion/endommagement ont été considérées. Premièrement, il s'avère que la cinétique d'endommagement est semblable pour des matériaux non vieillis et vieillis. Deuxièmement, il est mis en évidence que la présence de fissures, préalablement créées par sollicitation mécanique, ne modifie pas la cinétique d'absorption d'eau. On peut donc conclure que pour le matériau de l'étude, il n'y a pas de couplage direct entre ces deux phénomènes, au sens où l'absorption d'eau n'accélère pas la fissuration et la fissuration n'accélère pas le vieillissement. Ainsi, ces deux phénomènes se cumulent et contribuent, séparément, à diminuer la rigidité globale de la structure au cours du vieillissement et/ou d'une sollicitation mécanique. On propose donc une loi de variation qui considère une baisse de rigidité du matériau ayant deux origines indépendantes : une baisse due à l'humidité, qui est réversible, et

une baisse due à l'endommagement par fissuration (par sollicitation mécanique), qui est irréversible.

A ce stade, il est important de souligner à nouveau que ces caractéristiques, observées expérimentalement, sont propres au matériau de l'étude. Il est tout à fait possible qu'un autre matériau composite, en particulier constitué d'une résine de nature différente, soit différemment sensible au vieillissement. De même, le type de couplage entre vieillissement et endommagement, que nous avons tenté d'établir, peut s'avérer être actif pour un composite différent. Nous avons démontré qu'il est possible de modifier, dans le code de calcul, la loi de variation des paramètres mécaniques en fonction de l'humidité, également introduire la variation d'autres paramètres, enfin rendre actif ou non le couplage évoqué. Il est donc préférable, lorsqu'on veut estimer les propriétés d'un matériau autre, de réaliser quelques essais exploratoires pour appréhender la sensibilité à l'humidité, à l'endommagement par fissuration, éventuellement au couplage entre les deux.

L'étape suivante a été la mise en place puis la validation d'un modèle de comportement qui s'appuie sur l'analyse des résultats obtenus lors de l'étape précédente. Ce modèle englobe la prise en compte des phénomènes de vieillissement et d'endommagement, chacun d'eux pouvant être rendus actifs ou non, couplés ou non, lors de l'identification. Nous avons tout d'abord implémenté le modèle dans le code de calcul ZéBuLoN, en prenant en compte la variable humidité et le phénomène d'endommagement par fissuration, et établi la démarche de calculs couplés diffusion/mécanique.

La première étape d'un calcul couplé est un calcul de diffusion. Nous avons démontré la pertinence des calculs réalisés et proposés différents modes d'observations des résultats. L'outil numérique permet ainsi de suivre en continu au cours du temps de vieillissement l'évolution de la répartition d'eau au sein de la structure. Différentes possibilités pour traiter des cas particuliers ont été traitées et présentées en détail ; il est ainsi possible de traiter des cas de diffusion non symétrique, de prendre en compte la présence de couches de gelcoat, enfin de simuler des cycles d'absorption/séchage ou d'alternance de conditions de vieillissement variables au cours du temps. L'intérêt majeur est la possibilité de traiter (virtuellement) n'importe quelle condition de température et d'humidité.

La deuxième étape est la simulation d'essais mécaniques. La démarche mise en place permet d'obtenir, à l'issue d'un tel calcul mécanique, l'état d'endommagement et l'état de rigidité pour n'importe quelle durée de vieillissement et/ou sollicitation mécanique imposées. Par suite, il est

ainsi possible de suivre, en continu au cours du vieillissement, l'évolution de la concentration en eau, de la rigidité, de la densité de fissure (représentative de l'état d'endommagement). Différents cas de figure ont été traités avec succès, avec prise en compte séparément ou simultanément, de manière couplée ou non, des phénomènes de vieillissement et d'endommagement. Des essais expérimentaux ont permis de valider les prévisions du modèle pour les différentes configurations. La dernière étape a proposé une démarche de validation de la modélisation. Elle a consisté en la réalisation d'essais de traction sur tube afin de confronter le modèle à des cas de structures différentes de celles utilisées pour l'identification. Elle a permis de confirmer la pertinence du modèle.

Au final, nous avons réussi à mettre en place un modèle numérique qui a l'avantage d'être complet et qui possède une capacité prédictive certaine. Il est ainsi possible d'estimer les pertes de performances en continu au cours du temps en prenant en compte l'endommagement et le vieillissement en milieu humide. Nous avons vu également que l'introduction de ce modèle, en particulier la prise en compte de la variable humidité, dans un code de calcul par éléments finis, offre de nombreuses possibilités, notamment dans l'aide au dimensionnement de structures. Il est tout à fait envisageable d'utiliser ce code de calcul et le modèle développé pour traiter des cas de structures plus complexes, en employant la même démarche.

En l'état actuel de nos travaux, nous pouvons identifier plusieurs axes de travail.

- Une action intéressante serait de valider le modèle mis en place sur des matériaux et structures différents. Des essais pourraient tout d'abord être menés sur des matériaux différemment sensibles à l'humidité, présentant par exemple un couplage plus marqué entre endommagement et vieillissement humide. Il serait ensuite pertinent de tester la robustesse du modèle sur des structures plus complexes, également sous d'autres modes de sollicitations.

- La modélisation de l'endommagement proposée dans cette étude décrit la fissuration intralaminare. Cependant à l'échelle de la structure, pour des niveaux de charge plus élevés, ou pour des empilements spécifiques, l'endommagement interlaminaire doit être pris en compte. La modélisation du délaminage permettrait de compléter le modèle proposé ici. La thèse de Y. Duplessis Kergomard, effectuée en parallèle de celle-ci, doit permettre d'établir un critère d'initiation du délaminage, permettant de prédire la localisation et le niveau de chargement du début de ce phénomène. Il serait alors profitable d'intégrer la modélisation de ce type

d'endommagement dans le modèle développé, et par suite d'étudier les éventuels couplages entre humidité et initiation et développement du délaminage.

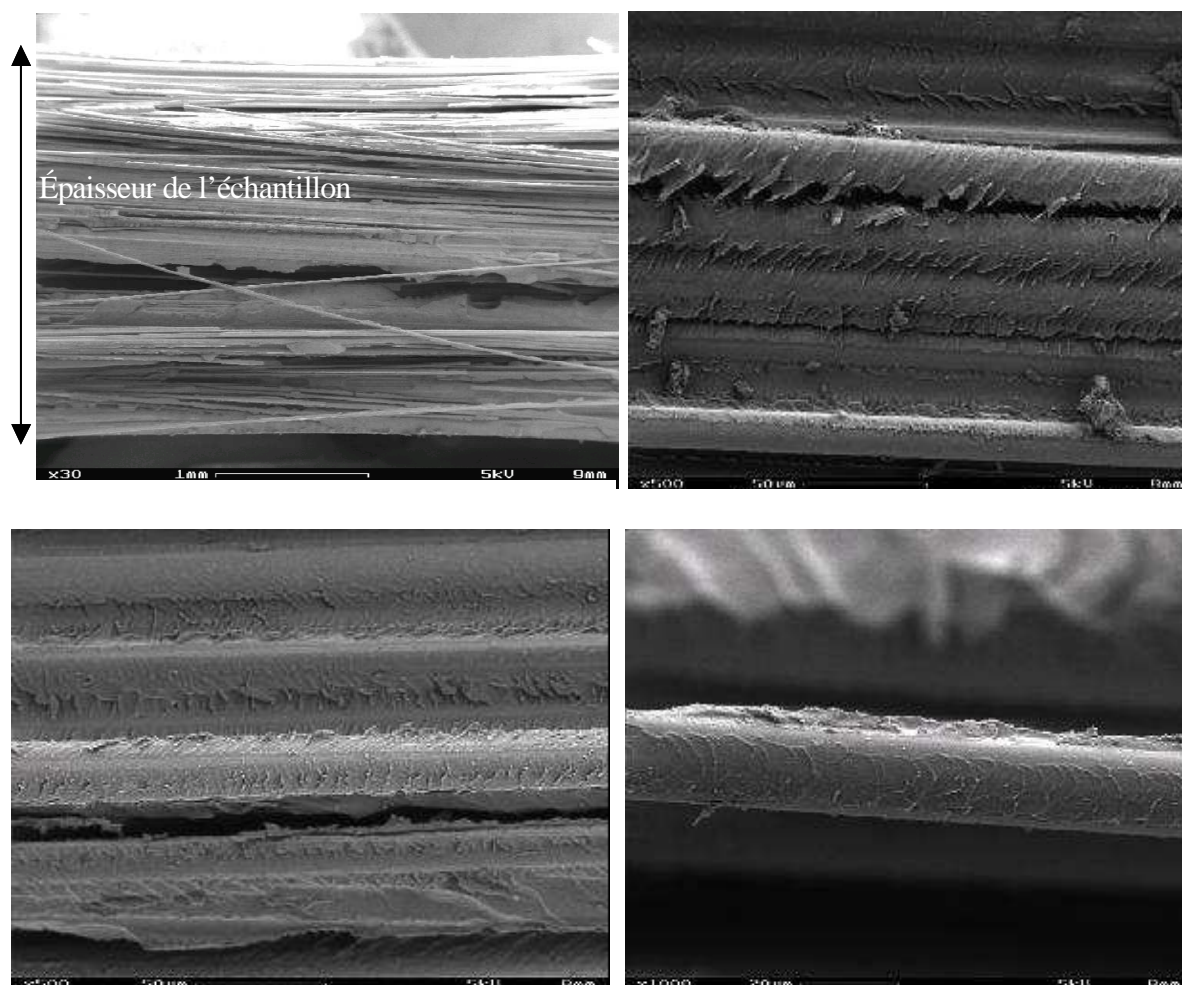
□ Pour pouvoir estimer de manière fiable la durée de vie des CMO, il est aussi nécessaire de s'intéresser davantage aux critères de rupture. Nous avons identifié expérimentalement l'effet néfaste de l'humidité sur les propriétés à rupture (en plus de l'effet néfaste sur les constantes élastiques). Il apparaît donc évident que pour évaluer plus précisément les pertes de performances résiduelles, la prise en compte de l'humidité (et de la température) dans un critère de rupture peut être considérée.

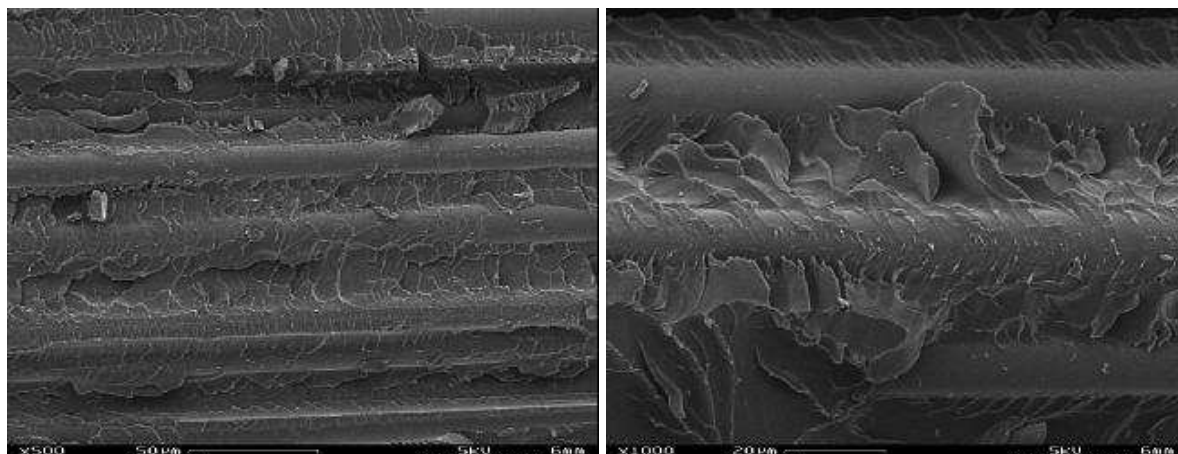
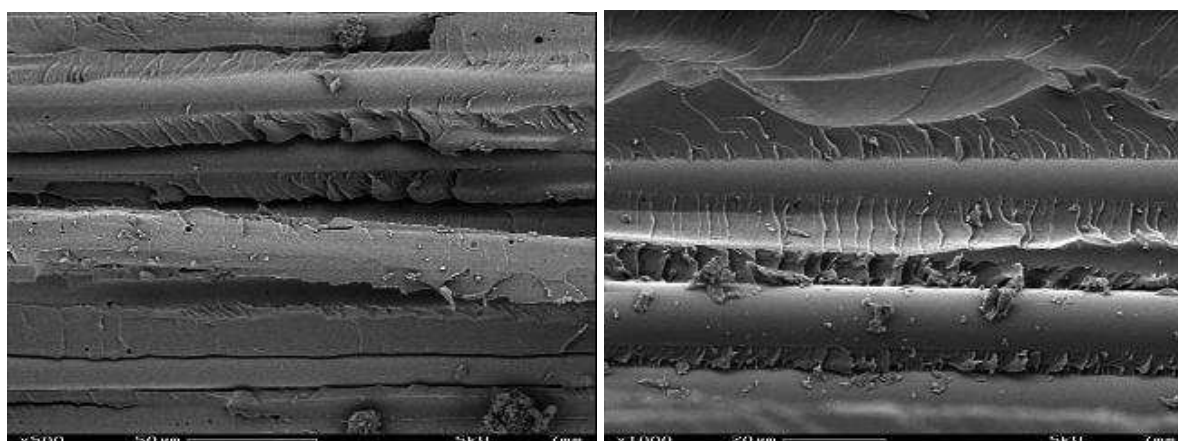
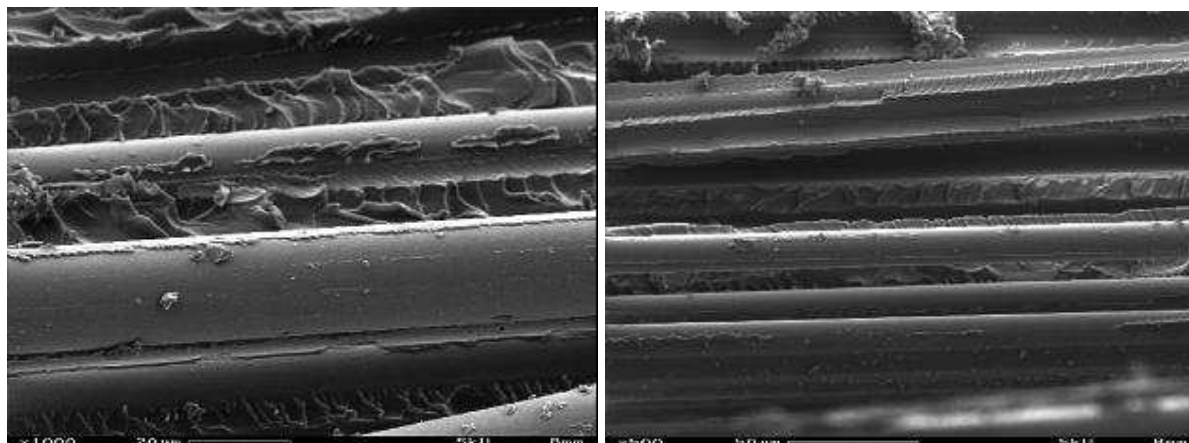
Annexe 1 : Observations au MEB au cours du vieillissement

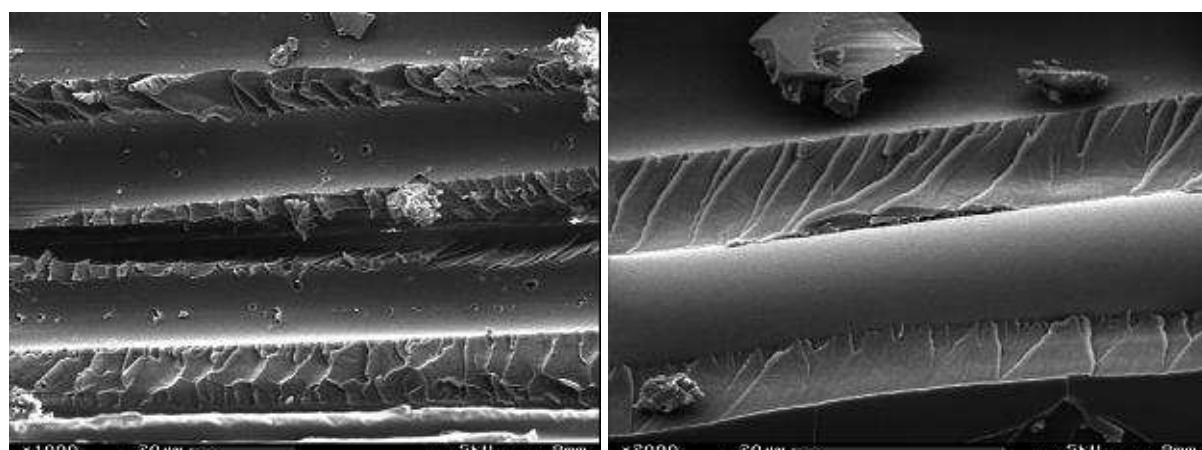
Les clichés qui suivent ont été obtenus sur des faciès de rupture d'éprouvettes de traction (matériau UD), vieilles différentes durées en immersion à 40°C ou à 60°C.

Ces observations sont commentées dans le chapitre IV.

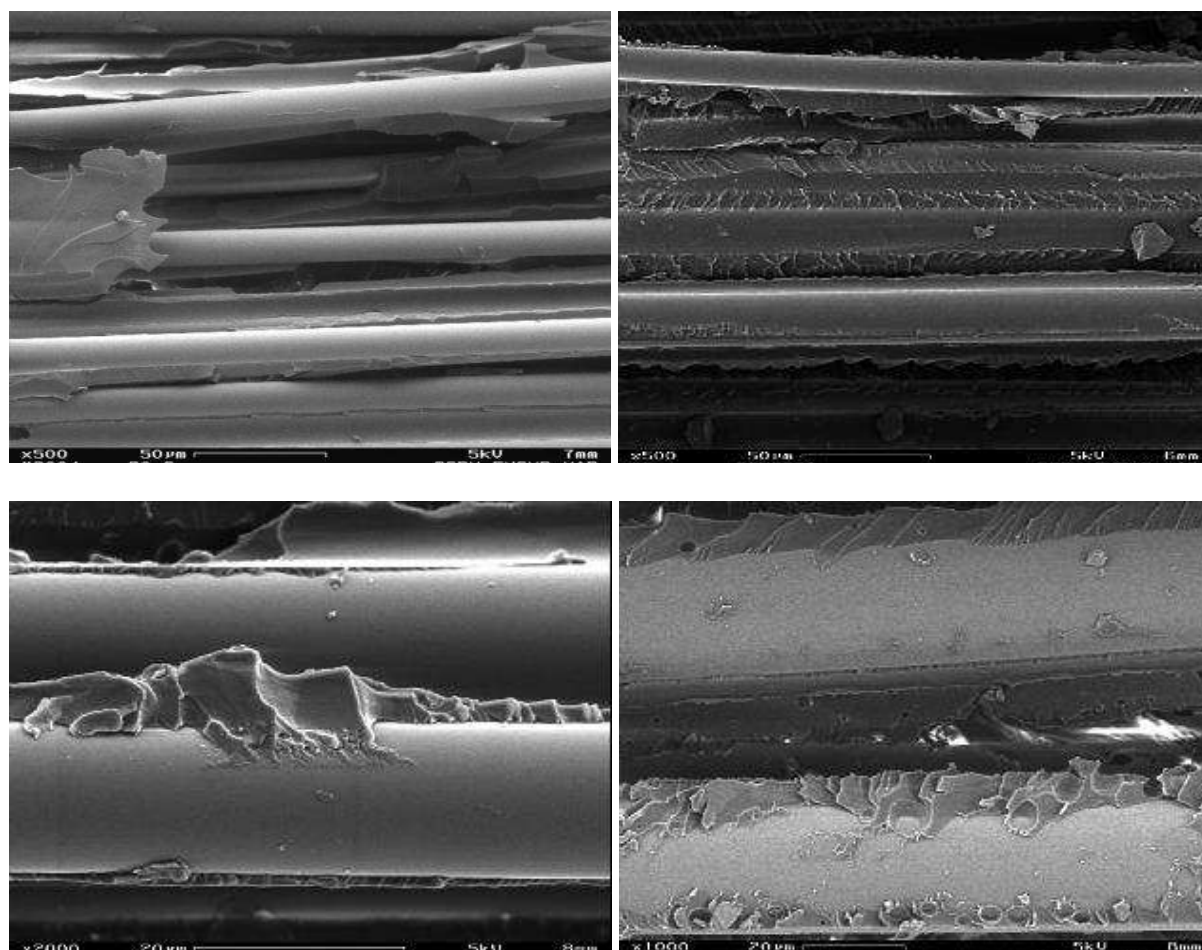
Matériau non vieilli

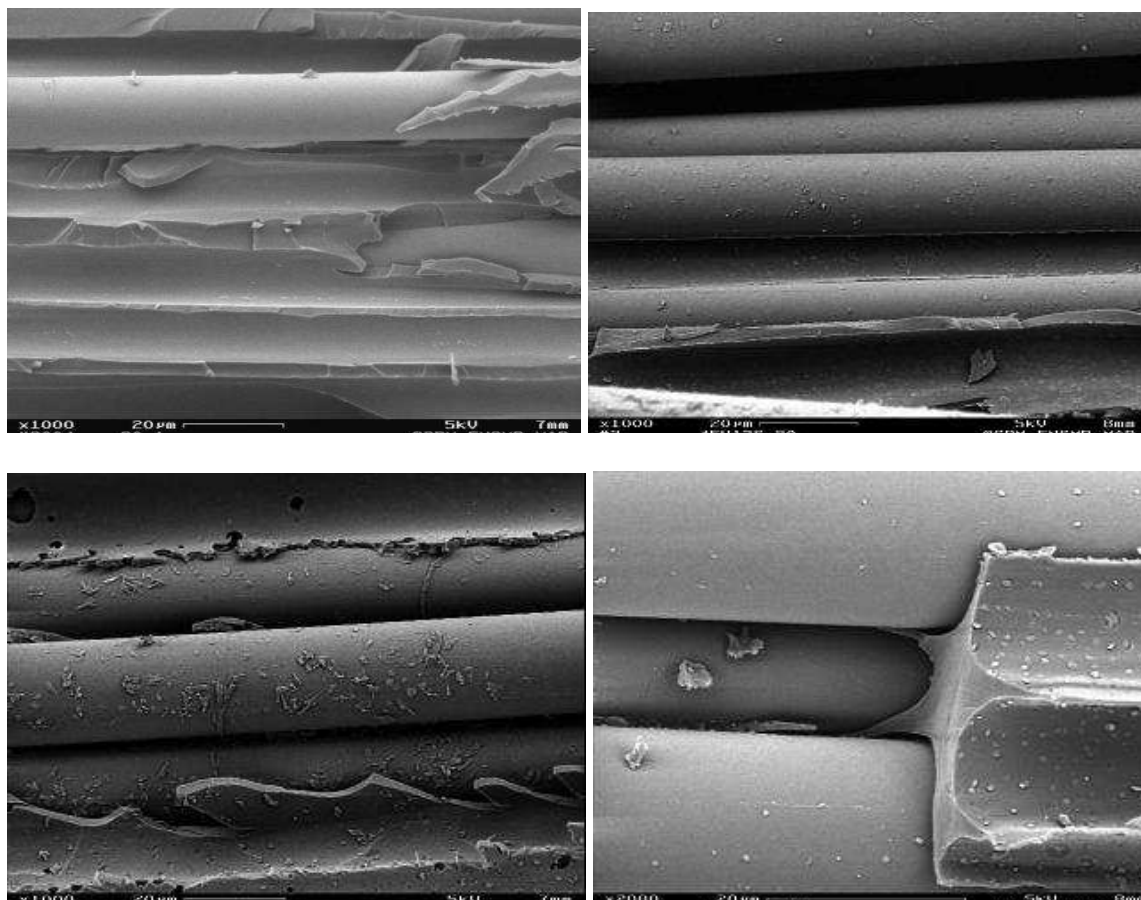
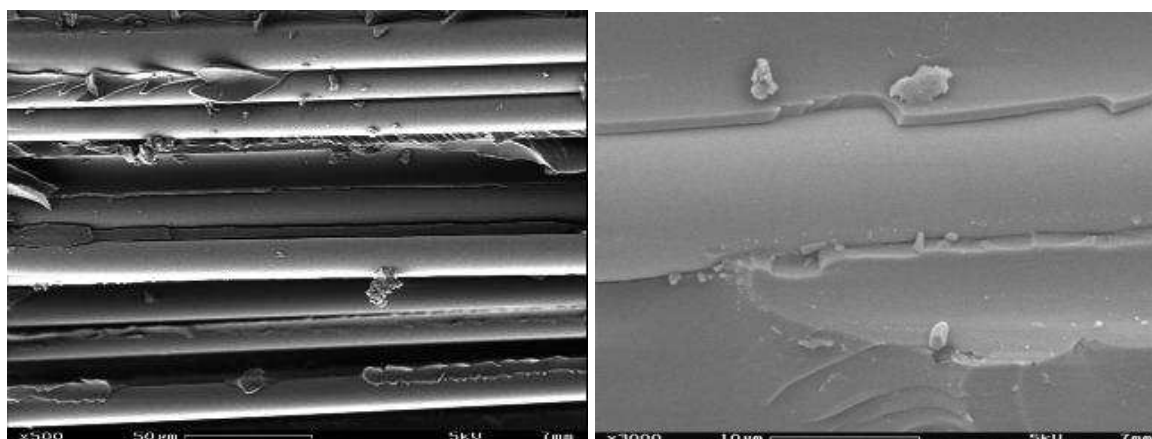


MATERIAU VIEILLI (8 SEMAINES EN IMMERSION A 40°C)**MATERIAU VIEILLI (20 SEMAINES EN IMMERSION A 40°C)****MATERIAU VIEILLI (1 SEMAINE EN IMMERSION A 60°C)**



MATERIAU VIEILLI (3 SEMAINES EN IMMERSION A 60°C)



MATERIAU VIEILLI (14 SEMAINES EN IMMERSION A 60°C)**MATERIAU VIEILLI (20 SEMAINES EN IMMERSION A 60°C)**

Annexe 2 : Travaux issus de l'étude

Publications :

J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, J. Renard, *Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites*, Actes des XIV^{èmes} Journées Nationales des Composites (JNC14), UTC Compiègne, France, Mars 2005.

J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, J. Renard, *Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites*, Revue des Composites et des Matériaux Avancés (RCMA), **84**, 189-219, Novembre 2005.

J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, J. Renard, *Characterisation and modelling of aging of composites*, Actes des XII^{èmes} European Conference on Composite Materials (ECCM12), Biarritz, France, 29 août-3 sept. 2006.

Communications orales :

J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, J. Renard, *Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites*, 9^{ème} Journées Nationales des Composites (JNC14), UTC Compiègne, France, Mars 2005.

J. Mercier, *Prise en compte du vieillissement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*, 9^{ème} Forum FIRTECH Mécanique et Matériaux Ile-de-France, l'université de Marne la Vallée, France, 6 juillet 2006.

J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, J. Renard, *Characterisation and modelling of aging of composites*, XII^{èmes} European Conference on Composite Materials (ECCM12), Biarritz, France, 29 août-3 sept. 2006.

REFERENCES

A

- [Adamson, 1980] : M. J. Adamson, *Journal of Materials Science* 15, 1736-1745 (1980).
- [Allix, 1990] Allix O., Ladevèze P., Ledantec E., “Modélisation de l’endommagement du pli élémentaire des composites stratifiés”, in JNC 7, Lyon, ed. G. Fantozzi, P. Fleischmann, Pluralis, pp. 715-724, 1990.
- [Ashbee, 1969] : K. Ashbee, “Water damage in glass fibre/resin composites”, *Proc. Roy. Soc.* A312, 553-564, 1969.
- [Aussedat-Yahia, 1997] Aussedat-Yahia E., “Comportement et endommagement du composite tissé carbone/PMR15 soumis à des chargements mécaniques et thermiques”, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1997.
- [Aveston, 1980] : J. Aveston, “Long term strength of glass reinforced plastics”, *proceedings of the ICCM4*, 1980, vol.2, pp947-55.

B

- [Bao, 2001] : L.-R. Bao and A. F. Yee, *Polymer* 42, 7327-7333 (2001).
- [Bao, 2002] : Li-Rong Bao, A.F. Yee, “moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fibre composites”, *Composites Science and Technology*, 62, pp.2111-2119, 2002
- [Bellenger, 1989] : V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, *Journal of Materials Science* **24**, 63-68 (1989).
- [Berthelot, 1995] : J. M. Berthelot, *Matériaux Composites, Comportement mécanique et analyse des structures*, Masson, 3^e édition, 1995.
- [Besson 2001] Besson J., Cailletaud G., Chaboche J.L., Forest F., “Introduction à la mécanique de l’endommagement”, in : *Mécanique non linéaire des matériaux*, Hermes, pp. 143-215, 2001.
- [Bistac, 1998] : S. Bistac, M. F. Vallat, and J. Schultz, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18, 365-369 (1998).
- [Bonniau, 1981] : P. Bonniau, A.R. Bunsell « A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites », *J. Composite materials*, Vol. 15, p.272-293 (may 1981).
- [Bonniau, 1983] : P. Bonniau, « effets de l’absorption d’eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites à matrice organique », thèse, Mars 1983.

[Bruneaux, 2004] : M.A. Bruneaux, « Durabilité des assemblages collés, modélisation mécanique et physico-chimique », Thèse de doctorat, Ponts et Chaussées, 2004.

C

[Carter et Kibler, 1978] : H. G. Carter and K. G. Kibler, Journal of Composite Materials **12**, 118-131 (1978).

[Castaing, 1992] : P.Castaing, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 1992.

[Castaing, 1995] : P.Castaing, L. Lemoine, “Effects of water absorption and osmotic degradation on long term behavior of glass fibre reinforced polyester”, Polymer Composites, oct.1995, vol.16, n°5, pp.349-356.

[Chaboche, 1979] : J.L. Chaboche, « Description thermodynamique et phénoménologique de la viscoplasticité cyclique avec endommagement », Thèse d'état, Université Paris 6, 1978.

[Chateauminois, 1993] : A. Chateauminois, « Effects of hydrothermal aging on the durability of glass/epoxy composites”, Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM9), Madrid, 1993.

[Chateauminois, 1995] : A. Chateauminois, B. Chabert, J. P. Soulier, and L. Vincent, Polymer Composites 16, 288-296 (1995).

[Cognard, 1989] : Les applications industrielles des matériaux composites, Editions du moniteur, Paris 1989.

[Colombini, 2002] : D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle, Polymer 43, 4479-4485 (2002).

[Coussy, 1991] : O. Coussy, *Mécanique des milieux poreux*, Editions Technip, Paris, 1991.

[Crank, 1983] – « The Mathematics of diffusion », J. Crank, Oxford University Press, 2nd edition reprinted, (1983).

D

[De Neve, 1995] : B. De'Neve and M. E. R. Shanahan, Journal of Adhesion 49, 165-176 (1995).

[Dewas, 1982] : N. Dewas, in Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d'Eau dans les Matériaux Composites Type Carbone-Epoxy, Suresnes (1982).

[Dewimille, 1981] : B. Dewimille, « Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde », thèse ENSMP, Juillet 1981.

[Dewimille et Bunsell, 1982] – « The modelling of hygrothermal aging in glas fibre reinforced epoxy composites », B. Dewimille, A.R. Bunsell, *Journal of Physics D*, 15, p2079, (1982).

[Drzal et al., 1985] : L.T. Drzal, M.Rich, M. Koenig, “Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices; the effect of hygrothermal exposure”, *J. Adhesion* 18, 49-72, 1985.

[Dubois, 2003] – N. Dubois, « Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites », stage Mastère, Septembre 2003.

[Duplessis Kergomard, 2005] : Y. Duplessis Kergomard, « Dimensionnement des structures en composite stratifié à fibres longues », Comptes rendus des JNC14, Compiègne, 2005.

[Duplessis Kergomard, 2006] : Y. Duplessis Kergomard, « Prise en compte de la fissuration intralaminare et du délaminage dans le dimensionnement de structures composites », Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.

E

[Ellyin, 2004] : F. Ellyin, “Environmental effects on the mechanical properties of glass-fiber epoxy composite tubular specimens”, *Composite Sc. and Technology*, vol.64, Issue 12, pp.1863-1874, sept. 2004.

F

[Favre et Laizet, 1989] : J.-P. Favre et J.-C ; Laizet, “Acoustic analysis of the accumulation of cracks in CFRP cross-ply laminates under tensile loading”, *Proceedings of the third AECM*, Paris, 1989, pp.278-285.

G

[Garret, 1977] : Garret KW, Bailey JE. Multiple transverse fracture in 90° cross-ply laminates of glass/fiber reinforced polyester. *J Mater Science*, 1977;12:157–68.

[Ghorbel, 1990] : I. Ghorbel, « Mécanismes d'endommagement des tubes verre-résine pour le transport d'eau chaude : influence de la ductilité de la matrice », thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Juillet 1990.

[Gillham, 1977] : J. K. Gillham, C. A. Glandt, and C. A. McPherson, in *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymer*, edited by S.S. Labana, 491-520 (1977).

[Guetta, 1987] : B. Guetta, « Vieillissement hygrothermique des composites à matrice PSP. Etude cinétique, mécanique et spectroscopique », thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1987.

[Gupta, 1985] : V. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 4467.

H

[Hexcel, 2006] : Fiche technique.

[Hodd, 1986] : K. A. Hodd, C. H. Lau, and W. W. Wright, in *The Water Absorption of Model Epoxy resin Networks Cured with Aromatic Amines*, Prague, République Tchèque, 391-406 (1986).

[Hu, 2002] : H. Hu, C.T. Sun, “Equivalence of Moisture and Temperature in physical aging of polymeric composites”, *Journal of Composites Materials*, Vol. 37, pp.913-928, 2003.

[Hunstman, 2003] : Fiche technique.

I

[Ishai, 1977] : O. Ishai, U. Arnon, “The effect of hygrothermal history on residual strength of glass fiber reinforced plastic laminates”, *J. of Testing and Evaluation*, JTEVA, vol.5, N°4, 1997, pp320-326.

[Ivanova, 2001] : K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, and S. Affrossman, *Journal of Applied Polymer Science* **82**, 3477-3485 (2001).

J

[Jedidi et al., 2006] : J. Jedidi, F. Jacquemin, A. Vautrin, « Accelerated hygrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates », *Composites, Part A* 37 (2006) 636–645.

[Jelinski, 1985] : L. W. Jelinski, J. J. Dumais, A. L. Cholli, T. S. Ellis, and F. E. Karasz, *Macromolecules* **18**, 1091-1095 (1985).

[Jones, 1987] : F. R. Jones, M. A. Shah, M. G. Bader, and L. Boniface, in “The Analysis of Residual Dicyandiamide (DICY) and Its Effects on the Performance of GRP in Water and Humid Environments”, London, 4.443-4.456 (1987).

K

[Kamczmarek, 1990] : H. Kamczmarek, « Détection et visualisation par ultrason des endommagements critiques des matériaux composites en carbone-époxy », *La recherche aérospatiale*, n°1990-2, 1990.

L

[Ladevèze, 1994] : P. Ladevèze, A. Gasser, O. Allix, “Damage mechanics modelling for ceramic composites”, *J. of Engineering Materials and Technology*, Vol.116, pp.331-336, 1994.

[Lee, 1998] : D.G. Lee, J. W. Kwon, and D. H. Cho, *Journal of Adhesion Science and Technology* 12, 1253-1275 (1998).

[Lemaître, 1985] Lemaitre J., Chaboche J.L., *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, 1985.

[Lévêque, 2002] : D.Lévêque, A.Schieffer, « Analyse multiéchelle des effets du vieillissement sur la tenue mécanique des composites à matrice organique », ONERA, *Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 12, , pp.139-162, 2002.

[Lo et al, 1982] : S.Y. Lo, H.T. Hahn, “Swelling of Kevlar/epoxy and glass/epoxy composites”, *Progress in Science and engineering of Composites*, vol.2, pp 987-1000, 1982.

[Loos and Springer, 1979] – A.C. Loos, G.S. Springer, “Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air”, *J. Composites Materials*, vol. 13, 1979, p 131.

[Loos and Springer, 1981] – A.C. Loos, G.S. Springer, “Moisture absorption of graphite-epoxy composition immersed in liquids and in humid air”, ed. G.S. Springer, *Environmental effects of composite Materials*, pp. 34-49.

M

[Macquaire, 1993] : B. Macquaire, J. Renard, “ Kinetic of transverse matrix cracking in [0m,90m]s composites under tension or shear static loading ”, *Proceedings of 6th ECCM*, ed. A.R. Bunsell, A. Kelly et al., Bordeaux, France, pp. 693-708, 1993.

[Maggana, 1997] : C. Maggana and P. Pissis, *Journal of Macromolecular Science - Physics B36*, 749-772 (1997).

[Marais et al., 2000] : C. Marais, M. Metayer, T.Q. Tong, M. Abbé - *Eur. Polym. J.*, **36**, 453, 2000.

[McKague et al., 1978] : E. L. McKague Jr., J. D. Reynolds, and J. E. Halkias, *Journal of Applied Polymer Science* **22**, 1643-1654 (1978).

[Miller, 1984] : R.K. Miller « Multi-Material model moisture analysis for steady-state boundary conditions », *Environmental effects on composite materials*, edited by G.S. Springer, 1984.

[Morel et al., 1984] : E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu, in *Relations Structure-Hydrophilie des Réticulats Epoxyde-Amine*, edited by Pluralis, Paris, 598-614 (1984).

[Morton et al., 1988] : J. Morton, S. Kellas, « Damage characteristics in notched carbon fiber composites subjected to fatigue loading-Environmental effects », *J. Comp. Mater.*, 22(7), 657-73.

N

[Nogueira et al., 2001] : P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M. J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, and L. Barral, *Journal of Applied Polymer Science* 80, 71-80 (2001).

P

[Patel, 2002] : S.R. Patel, “Durability of hygrothermally aged graphite/epoxy woven composite under combined hygrothermal conditions”, *International Journal of Fatigue* 24 (2002), pp. 1295-1301.

[Perreux, 1997] : Perreux D., Suri C., « A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes », *Composites Science and Technology*, vol. 57, 1997, p. 1403-1413.

[Petitpas 1993] Petitpas E., “Comportement et endommagement des matériaux composites stratifiés”, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1993.

[Peyser, 1981] : P. Peyser and W. D. Bascom, *Journal of Materials Science* 16, 75-83 (1981).

[Popineau, 2005] : S. Popineau, « Durabilité en milieu humide d’assemblages structuraux collés type aluminium/composite », Thèse de doctorat, ENSMP, 2005

R

[Rambert et al., 2003] : Rambert G., Grandidier J.C., Cangémi L., « A modelling of the coupled thermodiffuso-elastic-linear behaviour. Application to explosive decompression of polymers », *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, vol. 58, n°5, 2003, p. 571-591.

[Reifsnider, 1977] : K.L. Reifsnider, “Some fundamental aspects of fatigue and fracture response of composites materials”, *Proceedings of 14th meeting of society of engineering science*, pp.373-384, 1977.

[Renard et al., 1990] : Renard J., Favre J.-P., Jeggy T., « Modélisation de la fissuration transverse dans les stratifiés carbone-résine à l’aide d’une description physique du défaut », *compte rendu des 7^o JNC*, Lyon, pp.643-653, 1990.

[Renard et al., 1993] : Renard J., Favre J.-P., Jeggy T., « Influence of transverse cracking on ply behavior : introduction of a characteristic damage variable », *Composites Science and Technology*, vol. 46, 1993, p; 29-37.

[Renard et al., 2005] « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », sous la direction de Jacques Renard, Hermes science publ., Lavoisier, 2005

[Roger, 1980] : J. Roger, « The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies », *Journal of Materials Science* 15 (1980), pp. 751-764.

S

[Shanahan, 1997] : M. E. R. Shanahan, *Journal of Applied Polymer Science* 69, 363-369 (1997).

[Shen et Springer, 1981] – “Moisture absorption and desorption of composite materials”, C.H. Shen, G.S. Springer, *Environmental effects on composites materials*, ed. G.S. Springer, Technomic p15, (1981).

[Schieffer et al., 2002] : “A coupled analysis of mechanical behaviour and ageing for polymer-matrix composites”, *Composites Science and Technology*, vol. 62, 2002, p.543.

[Schieffer, 2003] : “Modélisation multiechelle du comportement mécanique des composites à matrice organique et effets du vieillissement thermique”, Thèse de doctorat, UTT-ONERA, 2003.

[Shopov et al., 1996] : P.J. Shopov, P. Frolovich, W.P. De Wilde, “A family of mathematical models for water sorption/desorption in epoxies”, *Progress in durability analysis of composites systems*, Cardon, Fukuda&Reifsnider, pp.265-272, 1996.

[Suri, 1995] : C. Suri, “Etude du couplage des phénomènes d’absorption et d’endommagement dans un composite verre-epoxyde”, Thèse de doctorat, LMARC, Université de Franche-Comté, 1995.

T

[Talreja, 1985] : Talreja R., “A continuum mechanics characterization of damage in composite materials”, *Proceedings of the royal society of London*, A399, pp. 195-216, 1985.

[Thionnet, 1991] : Thionnet A., *Prévision d’endommagement sous chargement quasi-statique et cyclique des structures composites stratifiées*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1991.

[Thionnet 1993] Thionnet A, Renard J, “Meso-macro approach to transverse cracking in laminated composites using Talreja’s model”, *Composites engineering*, 3, n°9, pp. 851-871, 1993.

[Thionnet 1999] Thionnet A., Renard J., “Modelling unilateral damage effect in strongly anisotropic materials by the introduction of the loading mode in damage mechanics”, *International journal of solids and structures*, 36, pp. 4269-4287, 1999.

[Thionnet 2003 a.] Thionnet A., Martin C., *Mécanique et comportement des milieux continus, Tome 1 : Concepts généraux*, Ellipses , 2003

[Thionnet 2003 b.] Thionnet A., Martin C., Barradas S., *Mécanique et comportement des milieux continus, Tome 2 : Applications et théorie des invariants*, Ellipses, 2003

V

[Verdu, 1990] : J.Verdu, “*Traité des matières plastiques : vieillissement physique* », Techniques de l’ingénieur, A3151, 1990.

W

[Wan, 2005] : Wan Y.Z., Wang Y.L., Huang Y., « Hygrothermal aging behaviour of VARTMed three-dimensional braided carbon-epoxy composites under external stresses », *Composites*, part A vol. 36, 2005, p. 1102-1109.

[Weitsman, 1977] – Y. Weitsman, „Effects of fluctuating Moisture and temperature on the mechanical response of resin plate“, *J. appl. Mech.* 44(4), 571-76.

[Weitsman, 1991] : Y.J.Weitsman, “Moisture in composites, sorption and damage”, fatigue of composites materials, Elsevier Science Pub., 1991, pp385-429.

[Weitsman, 2002] : Y.J.Weitsman, Ya-J.Guo, “A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites”, *Composites Sc. & Technology* 62, pp.889-908, 2002.

[Wright, 1981] : W. W. Wright, *Composites*, 201-205, 1981.

Y

[Yoon, 1984] : B.I. Yoon, K. Kamimura, “Accumulation de l'endommagement dans les matériaux composites sous sollicitation de fatigue et de fluage”, compte rendu des 4^e JNC, Paris, 11-13 septembre 1984, ed. Pluralis, pp. 353-369.

Z

[Zhou, 1999] : J. Zhou, J. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I : nature of water in epoxy”, *Polymer* 40, p.5505-5512, 1999.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Courbe de diffusion de type Fick.....	14
Figure I.2 : Niveau de saturation en eau de divers matériaux composites carbone/époxyde et résines époxydes en fonction du degré d'humidité HR% [Loos and Springer, 1979].....	16
Figure I.4 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne [Weitsman, 1991].....	18
Figure I.5 : Définition des trois axes de diffusion dans un composite unidirectionnel à fibres continues...	20
Figure I.6 : Modélisation du rapport D_2/D_1 en fonction du taux de renfort fibreux du composite.	21
Figure I.7 : Cinétiques d'absorption et de séchage (Matériau UD vieilli en eau de mer à 23°C).....	22
Figure I.8 : Cinétiques d'absorption et de réabsorption (après séchage) (Matériau UD vieilli en eau de mer à 50°C) [Weitsman, 2002].....	22
Figure I.9 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires [Bistac, 1998].....	25
Figure I.10 : Liaisons possibles de molécules d'eau avec un réseau époxy[Zhou, 1999].	26
Figure I.11 : Equation générale de l'hydrolyse.....	27
Figure I.12 : Plastification par un solvant	29
Figure I.13 : Evolution de la T_g de deux types de résine Epoxy A et B et de composite utilisant la résine A en fonction de la durée d'immersion à 60°C	30
Figure I.14 : Evolution de la T_g de composite verre-époxy en fonction de la durée d'immersion à 60°C .	31
Figure I.15 : Evolution relative des propriétés mécaniques d'un verre-polyester ISO au cours du vieillissement (immersion à 60°C pendant 5000h).....	32
Figure I.16 : Variation de la résistance à rupture en traction au cours du vieillissement, pour un composite tissu de verre-résine époxy	33
Figures I.15 : Influence de la température d'immersion et de la quantité d'eau absorbée sur le module G et l'amortissement δ en torsion, pour un composite verre/époxy [Dewimille, 1982].....	34
Figure I.18 : Observations de faciès de rupture d'éprouvettes de traction au MEB, pour différentes conditions de vieillissement.	36
Figure I.19 : Les différents types d'endommagement et échelles d'observation. Illustration sur un matériau stratifié.....	39
Figure I.20 : Observation d'une fissure transversale sur la tranche d'une éprouvette de tissu	40
Figure I.21 : Composite Carbone/Epoxy(02, +552, -552)S ; Photographie au rayon X.....	41
Figure I.22 : Répartition des fissures pour différentes épaisseurs de pli à 90° [Garret, 1977].	41
Figure I.23 : Evolution de la fissuration au cours du chargement imposé [Kamczmarek, 1990].....	42
Figure I.24 : Evolution de la densité de fissures (au sein du pli à 90°) d'un stratifié carbone/époxy de type (0°, 90°)s en fonction de la contrainte de traction monotone appliquée [Aussedat, 1997].	43
Tableau I.1 : Valeurs à saturation de d et de α en fonction de l'épaisseur du pli fissuré e, d'un stratifié T300/914 [0, 90]s [Renard, 1993].	43
Figure I.25 : Chute de rigidité transversale d'un stratifié [0m, 90n]s en fonction de la densité de fissures d [Renard, 1993].	44
Figure I.26 : Chute de rigidité transversale d'un stratifié [0m, 90n]s en fonction de α	44
Figure I.27 : Cinétiques d'absorption d'eau pour différents niveaux d'endommagement.....	46
Figure II.1 : Schéma représentatif des éléments constitutifs d'un matériau composite à fibres continues..	49
Figure II.2 : DGEBA	50
Tableau II.1 : Caractéristiques mécaniques de la matrice époxy.....	51
Tableau II.2 : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre de type E. Données à 20°C.	51
Figure II.3 : Schéma d'un pli composite de base (type satin 4) (vue de dessus).....	53
Figure II.4 : Schéma d'un pli composite de base (3D).	53
Figure II.5 : Schéma d'un pli composite tissé de base (séquence [0]4) (suivant la section (x, z)) et dénomination des termes employés.	54
Figure II.6 : Séquence 02/902/02 : section polie après élaboration. Microscopie optique (x5)	54

Figure II.7 : Observations en microscopie optique de la section polie du matériau après élaboration (séquence 02/902/02).....	55
Tableau II.3 : Taux volumique moyen de fibres de l'empilement [0]4 obtenu par pyrolyse.....	56
Tableau II.4 : Valeurs de Tg pour le matériau composite.....	56
Tableau II.5 : Propriétés élastiques du matériau unidirectionnel non vieilli.....	57
Figure II.8 : Dimensions des échantillons utilisés pour les mesures d'absorption d'eau.....	59
Figure II.9 : Etuve de vieillissement en immersion.....	61
Tableau II.6 : Récapitulatif des différentes conditions de vieillissement considérées.....	61
Figure II.10 : Vue générale du dispositif expérimental de traction et vue précise de l'éprouvette.....	62
Figure II.11 : Eproutettes de traction de matériau unidirectionnel (UD.).....	63
Figure II.12 : Schéma de chargement imposé pour les essais de traction charge/décharge.....	64
Figure II.13 : Schéma de montage pour l'observation des fissures intralaminaires.....	65
Figure II.14 : dimension des échantillons pour les essais de DMTA.....	66
Figure III.1 : Courbes d'absorption de plaques en humidité relative.....	71
Tableau III.1 : Prise de poids à saturation (Ms) et coefficient de diffusion D déterminés à l'aide du modèle de Fick, pour différentes conditions de vieillissement en humidité relative.....	72
Figure III.2 : Courbes d'absorption de plaques en humidité relative, $M_t/M_s = f(t^{1/2})$	72
Figure III.3 : Loi d'Arrhenius appliquée aux coefficients de diffusion obtenus en humidité relative.....	73
Figure III.4 : Prise de poids à saturation Ms en fonction du taux d'humidité relative : $M_s = a(HR)^b$	74
Figure III.5 : Cinétiques d'absorption expérimentales $M_t = f(t^{1/2})$ en immersion pour différentes épaisseurs.....	75
Figure III.6 : Cinétiques d'absorption expérimentales $M_t = f(t^{1/2}/e)$ en immersion pour différentes épaisseurs.....	76
Figure III.7 : Cinétiques d'absorption expérimentales $M_t/M_s = f(t^{1/2}/e)$. Comparaison entre les vieillissements en humidité relative et en immersion.....	77
Tableau III.2 : Temps de vieillissement nécessaire pour arriver à saturation. Cas de l'immersion à 40°C..	78
Figure III.8 : Cinétiques de première absorption à 60°C-100% HR, suivie d'un séchage à 60°C et d'une deuxième absorption (mêmes conditions).....	80
Figure III.9 : Cinétiques de première immersion à 60°C, suivie d'un séchage à 60°C et d'une deuxième immersion (mêmes conditions).....	80
Figure III.10 : Courbes d'absorption expérimentales à 60°C-100%HR. Comparaison entre matériau unidirectionnel (UD) et stratifié 02/90n/02.....	82
Figure III.11 : Courbes d'absorption à 60°C-100%HR ; Comparaison entre stratifiés 02/902/02 initialement sain (non sollicité) et initialement fissuré (sollicité en traction jusqu'à 350MPa).....	83
Figure III.12 : Courbes d'absorption en immersion à 60°C ; Comparaison entre stratifiés 02/904/02 initialement sain (non sollicité) et initialement fissuré (sollicité en traction jusqu'à 350MPa).....	83
Figure III.13 : Cinétiques de séchage à 60°C suite à une immersion de 40j à 60°C, pour un stratifié 02/902/02. Comparaison entre matériau non sollicité mécaniquement (Δ) et matériau sollicité en traction à 350MPa juste avant séchage (\square).....	84
Figure III.14 : Cinétiques d'absorption d'eau en immersion à 60°C pour un stratifié 02/902/02. Comparaison entre matériau non fissuré et non sollicité mécaniquement (Δ) et matériau préalablement fissuré (sollicité en traction à 350MPa) et maintenu sous charge pendant vieillissement.....	85
Figure III.15 : Evolution, au cours du temps de vieillissement, de variation dimensionnelle (de volume) de matériau composite unidirectionnel vieilli en immersion à 60°C.....	86
Figure III.16 : Comparaison entre gonflement théorique (dV_m/V_o) et gonflement expérimental (dV/V_o), pour le matériau composite unidirectionnel vieilli en immersion à 60°C.....	87
Figure IV.1 : Mesure du module E1 à partir d'un essai de traction sur unidirectionnel 0°.....	91
Figure IV.2 : Mesure du module E2 à partir d'un essai de traction sur unidirectionnel 90°.....	91
Figure IV.3 : Mesure du module de cisaillement G à partir d'un essai de traction sur unidirectionnel 45°.....	92
Tableau IV.1 : Propriétés élastiques du matériau unidirectionnel non vieilli.....	92
Tableau IV.2 : Propriétés à rupture du matériau unidirectionnel non vieilli.....	92
Figure IV.4 : Cycles de charge-décharge pour le matériau brut [45°].....	93

Figure IV.5 : Evolution du pic de transition vitreuse après traitement thermique de 5h à 110°C (essais de DMTA).....	94
Figure IV.6 : Essais sur éprouvette 90°. Variation de module transversal E et contrainte à rupture σ_r en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (Ms).....	96
Figure IV.7 : Essais sur éprouvette 45°. Variation de module de cisaillement G et contrainte à rupture σ_r en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (Ms).....	97
Figure IV.8 : Evolution de l'aspect visuel du matériau au cours du vieillissement (immersion à 60°C).....	98
Figure IV.9 : Essais sur éprouvette 90°. Variation de module transversal E (a) et contrainte à rupture σ_r (b) en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (Ms) et après séchage.....	100
Figure IV.10 : Essais sur éprouvette 45°. Variation de module de cisaillement G (a) et contrainte à rupture σ_r (b) en fonction de la quantité d'eau absorbée à saturation (Ms) et après séchage.....	101
Figure IV.11 : Pic de transition vitreuse pour différentes conditions de vieillissement.....	103
Figure IV.12 : Variation de Tg en fonction de la quantité d'eau absorbée, avant séchage et après séchage.....	103
Tableau IV.3 : Synthèse des valeurs de Tg obtenues par DMTA pour différentes conditions de vieillissement.....	104
Figure IV.13 : Exemples de fissuration intralaminaire pour un chargement de traction longitudinal de 400MPa, pour les séquences 02/90n/02.....	109
Figure IV.14 : Exemple de fissuration intralaminaire pour un chargement de traction longitudinal de 400MPa, pour une séquence 02/902/02.....	110
Figure IV.15 : Histogramme des distances entre deux fissures consécutives pour les séquences 02/902/02 et 02/904/02 (matériau non vieilli).....	111
Figure IV.16 : Courbe expérimentale de densité de fissures d (nombre de fissures/mm) au cours du chargement imposé pour la séquence 02/902/02 (matériau non vieilli).....	112
Figure IV.17 : Courbes expérimentales de densité de fissures d au cours du chargement imposé, pour les séquences 02/902/02, 02/904/02 et 02/906/02 (matériau non vieilli).....	112
Figure IV.18 : Evolution de rigidité E/Eo (E module dans le sens longitudinal) d'un stratifié 02/902/02 (non vieilli), en fonction du chargement de traction appliqué (sigma).....	114
Figure IV.19 : Evolution de rigidité E/Eo d'un stratifié 02/902/02 (non vieilli), en fonction de la densité de fissures d.....	115
Figure IV.20 : Comparaison des évolutions de rigidité E/Eo entre les stratifiés 02/902/02, 02/904/02, 02/906/02, (non vieillis), en fonction du chargement de traction appliqué.....	115
Figure IV.21 : Courbes expérimentales de densité de fissures d au cours du chargement imposé, pour la séquence 02/902/02. Comparaison entre matériau initialement sec (Δ) et matériau initialement vieilli (saturé en eau à 60°C-100%HR) (\blacktriangle).....	117
Figure IV.22 : Courbes expérimentales de densité de fissures d au cours du chargement imposé, pour la séquence 02/904/02. Comparaison entre matériau initialement sec (\square) et matériau initialement vieilli (saturé en eau à 60°C-100%HR) (\blacksquare).....	117
Figure IV.23 : Comparaison des cinétiques d'absorption d'eau (gravimétrie), de gonflement, de diminution de la Tg et de baisse de rigidité, en fonction du temps de vieillissement (immersion à 60°C).....	121
Figure V.1 : Schématisation du pli fissuré pris isolément.....	130
Figure V.2 : Schématisation de l'aspect unilatéral de l'endommagement.....	131
Figure V.3 : Schématisation du saut de déplacement sur les lèvres d'une fissure.....	134
Figure V.4 : Relation entre les variables m, r, et la sollicitation d'une fissure parallèle aux fibres.....	136
Tableau V.1 : Variables d'état et variables duales, caractéristiques de l'endommagement par fissuration.....	136
Tableau V.2 : Variables d'état et variables duales, caractéristiques d'un milieu poroélastique.....	144
Tableau V.3 : Variables d'état et variables duales ; problème couplant endommagement par fissuration et diffusion d'eau.....	149
Figure V.5 : Schéma de principe des calculs couplés mécanique-diffusion.....	153
Figure V.6 : Méthode de découpage en tranches fictives suivant l'épaisseur et attribution des propriétés mécaniques à chacune.....	153
Figure VI.1 : Paramètres intervenant dans le calcul de diffusion. Cas d'une diffusion 1D.....	157
Tableau VI.1 : Exemple de paramètres intervenant dans un calcul de diffusion.....	157

Figure VI.2 : Carte de la variable humidité C_e en tout point de l'épaisseur de la pièce, à différentes durées de vieillissement, pour un calcul de diffusion 1D.	158
Figure VI.3 : Profils d'eau à travers l'épaisseur pour différentes durées de vieillissement (simulé).....	159
Figure VI.4 : Evolution, en continu au cours du temps de diffusion, de la concentration d'eau C_e en différents points suivant l'épaisseur.....	160
Figure VI.5 : Cinétique d'absorption d'eau, à 60°C-100%HR ; Comparaison entre simulation numérique et résultats issus de pesées.	161
Figure VI.6 : Temps de vieillissement nécessaire pour atteindre la saturation en eau en fonction de l'épaisseur, pour différentes températures. Résultats issus de calculs de diffusion.....	162
Figure VI.7 : Temps de vieillissement pendant lequel le cœur du matériau reste sec, en fonction de l'épaisseur, pour différentes températures. Résultats issus de calculs de diffusion.....	162
Figure VI.8 : Schéma de définition et d'observation des résultats (carte de la variable humidité C_e) pour un calcul de diffusion 3D sur éprouvette simple de traction.....	164
Figure VI.9 : Cinétiques de diffusion à 60°C-100%HR. Comparaison entre simulation d'une diffusion 1D, simulation d'une diffusion 3D et résultats expérimentaux (pesées).	165
Figure VI.10 : Conditions aux limites imposées : 60°C-58%HR sur la face de gauche et 60°C-100%HR sur la droite.....	165
Figure VI.11 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement et les conditions de vieillissement suivantes : 60°C-58%HR sur la face gauche, 60°C-100%HR sur la face droite.....	166
Figure VI.12 : Conditions aux limites imposées :	166
Figure VI.13 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement, à 60°C-100%HR sur la face gauche 60°C-0%HR sur la face droite.	167
Figure VI.14 : Cinétiques d'absorption théoriques $M_t=f(t/2/e)$ (figure de gauche) et $M_t/M_{sat}=f(t/2/e)$ (figure de droite) pour les deux cas dissymétriques ; Comparaison avec le cas d'une diffusion symétrique (60°C-100%HR imposé sur chaque face).	167
Figure VI.15 : Conditions aux limites imposées : 20°C-100%HR sur la face de gauche et 60°C-100%HR sur la face de droite.	168
Figure VI.16 : Profil de température et du coefficient de diffusion D suivant l'épaisseur.....	169
Figure VI.17 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement (20°C-100%HR sur la face de gauche, 60°C-100%HR sur la face de droite).	169
Figure VI.18 : Cinétique d'absorption d'eau $M_t=f(t/2/e)$ pour les conditions suivantes: 20°C-100%HR sur la face de gauche, 60°C-100%HR sur la face de droite (trait pointillé).	170
Figure VI.19 : Définition de la géométrie et des paramètres de diffusion dans le cas de la présence d'une couche de gelcoat.	171
Figure VI.20 : Profils d'eau suivant l'épaisseur pour différents temps de vieillissement (60°C-100%HR imposé sur les deux faces), avec (trait pointillé) ou sans (trait continu) couche de gelcoat.	172
Figure VI.21 : Cinétique d'absorption d'eau $M_t=f(t/2/e)$ pour les conditions suivantes: 60°C-100%HR sur les deux faces.	172
Figure VI.22 : Cinétiques d'absorption d'eau $M_t=f(t)$ pour les conditions suivantes : Immersion 60°C, immersion 60°C (40j) puis séchage à 60°C, immersion à 60°C (40j) puis vieillissement à 60°C-100%HR. Comparaison entre résultats de simulation numérique et mesures expérimentales.....	174
Figure VI.23 : Conditions de température et d'humidité lors des cycles de vol et de maintenance [Jedidi et al., 2006].	175
Figure VI.24 : Suivi de l'absorption d'eau au cours d'une opération de maintenance suivie de 12 cycles de vol puis d'une deuxième maintenance.	176
Figure VI.25 : Suivi de l'absorption d'eau au cours des 12 cycles de vol.....	176
Figure VI.26 : Evolution des profils d'eau suivant l'épaisseur pendant une première opération de maintenance.....	177
Figure VI.27 : Evolution des profils d'eau suivant l'épaisseur pendant un premier vol.....	177
Figure VI.28 : Evolution des profils d'eau suivant l'épaisseur à l'issue de 1, 3, 6, puis 12 vols.....	178
Figure VI.29 : Comparaison des profils d'eau suivant l'épaisseur à l'issue de la première période de maintenance seule (trait pointillé), à l'issue d'une 1 ^{re} période de maintenance suivie de 12 vols (trait continu vert), et à l'issue d'une 1 ^{re} période de maintenance suivie de 12 vols puis d'une 2 ^{de} période de maintenance (trait tirets).....	178

Figure VII.1 : Définition de l'orientation des fibres pour chaque pli, pour la simulation numérique par éléments finis d'un essai de traction suivant l'axe \bar{x} . Exemple pour une séquence 02/904/02.....	184
Figure VII.2 : Visualisation du gradient de propriétés mécanique après vieillissement. Exemple d'une éprouvette 90°, d'épaisseur 1mm, vieillie 4 jours à 60°C-100%HR, pour laquelle est représentée la carte du module transversal E2.....	185
Figure VII.3 : Chute de rigidité simulée E/Eo en continu au cours du vieillissement, pour un UD [45°] et un UD [90°], vieillis à 60°C-100%HR (E rigidité suivant la direction de sollicitation).....	187
Figure VII.4 : Chutes de rigidité simulées E/Eo en continu au cours du vieillissement, pour les séquences 02/902/02 (—), 02/904/04 (...) et 02/906/02 (._), vieillis à 60°C-100%HR (E rigidité suivant la direction de sollicitation). Comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux.	187
Figure VII.5 : Chutes de rigidité simulées E/Eo en continu au cours du vieillissement, pour la séquence 02/902/02,, vieillie en immersion à 60°C	188
Figure VII.6 : Chutes de rigidité simulées E/Eo en continu au cours du séchage à 60°C (après 40 jours d'immersion à 60°C), pour la séquence 02/902/02	188
Figure VII.7 : Chutes de rigidité simulées E/Eo en continu à 60°C-100%HR (après 40 jours d'immersion à 60°C), pour la séquence 02/902/02 (E rigidité suivant la direction de sollicitation).	189
Figure VII.8 : Carte de la variable d (densité de fissures) pour quatre niveaux de chargement (éprouvette 02/904/02 sollicitée en traction).	191
Figure VII.9 : Comparaison des cinétiques d'endommagement d(σ) expérimentale et numérique, identifiée pour la séquence 02/904/02, non vieillie et sollicitée en traction uni-axiale de 0MPa jusqu'à rupture.	192
Figure VII.10 : Comparaison des cinétiques d'endommagement d(σ) expérimentales et simulées (à partir des paramètres identifiées sur la séquence 02/904/02), pour les séquences 02/902/02 (fig. du haut) et 02/906/02 (fig. du bas), non vieillis et sollicités en traction uni-axiale de 0MPa jusqu'à rupture.	193
Tableau VII.1 : Constantes élastiques du matériau unidirectionnel non endommagé.	194
Figure VII.11 : Cartes de Ep (rigidité locale, aux points de Gauss, dans le sens longitudinal) à différents niveaux de chargement, pour la séquence 02/904/02 non vieillie.....	194
Figure VII.12 : Evolution de Ep pour chaque pli au cours du chargement, pour la séquence 02/904/02 non vieillie.....	195
Figure VII.13 : Evolutions de rigidité E (E rigidité dans le sens longitudinal) en fonction du chargement de traction appliqué, pour les stratifiés 02/902/02, 02/904/02, 02/906/02, (non vieillis). Comparaison entre simulations numériques (lignes) et résultats expérimentaux	196
Figure VII.14 : Evolutions de rigidité E/Eo (E rigidité dans le sens longitudinal) en fonction du chargement de traction appliqué, pour les stratifiés 02/902/02, 02/904/02, 02/906/02, (non vieillis). Comparaison entre simulations numériques (lignes) et résultats expérimentaux (signes)....	196
Figure VII.15 : Evolutions de rigidité E/Eo (E rigidité dans le sens longitudinal) après différents nombres de cycles charge-décharge, pour un stratifié 02/902/02 (non vieilli).....	197
Figure VII.16 : Evolutions de rigidité E/Eo en fonction du chargement de traction appliqué, pour un stratifié 02/902/02, préalablement vieilli à 60°C-100%HR.	199
Figure VII.17 : Evolutions de rigidité E/Eo en fonction du chargement appliqué, pour les stratifiés 02/902/02, non vieilli, préalablement vieilli à 60°C-100%HR et préalablement vieilli en immersion à 60°C.	200
Figure VII.18 : Evolutions des différentes variables au cours du vieillissement et des chargements mécaniques imposés (courbes obtenues par simulation numérique).....	201
Figure VII.19 : Evolution de rigidité E/Eo au cours du temps de vieillissement à 60°C-100%HR (Résultats de simulation numérique). Comparaison entre le cas d'un matériau non sollicité mécaniquement (...) et différents cas où le matériau est sollicité en traction longitudinale à 300MPa (indiqué par une flèche) après différentes durées de vieillissement (—).	203
Figure VII.20 : Evolution de rigidité E/Eo au cours du temps de vieillissement en immersion à 60°C (Résultats de simulation numérique). Comparaison entre le cas d'un matériau non sollicité mécaniquement (...) et différents cas où le matériau est sollicité en traction longitudinale à 300MPa après différentes durées de vieillissement (—).	203
Figure VII.21 : Evolution de rigidité E/Eo au cours du temps de vieillissement en immersion à 60°C, pour un stratifié 02/902/02. Comparaison entre le cas d'un matériau sollicité en traction longitudinale	

(300MPa) avant début du vieillissement et le cas d'un matériau sollicité après 40j de vieillissement.	205
Figure VII.22 : Evolution de rigidité E/E_0 au cours du temps de vieillissement en immersion à 60°C...	205
Comparaison entre les cas d'un matériau non sollicité mécaniquement, et de matériaux sollicités en traction longitudinale à respectivement 200MPa et 300MPa, après 40j de vieillissement.....	205
Figure VII.23 : Evolution de rigidité E/E_0 au cours du temps de séchage (après 40j de vieillissement en immersion à 60°C), pour un stratifié 02/902/02.....	206
Figure VII.24 : Cinétiques d'absorption d'eau (en immersion à 60°C) pour différents niveaux d'endommagement, pour des stratifiés de type 02/904/02.	207
Figure VII.25 : Illustration du couplage absorption-endommagement. Cinétique d'absorption d'eau (en immersion à 60°C) et évolution de l'endommagement d'un stratifié de type 02/904/02 simultanément vieilli et sollicité mécaniquement.	208
Figure VIII.1 : Photo de tube considéré pour l'étude (tube $\pm 45^\circ$).....	213
Figure VIII.2 : Vue générale du montage de traction sur tube.	215
Figure VIII.3 : Zoom sur la zone du tube.....	215
Figure VIII.4 : Faciès de rupture d'un tube [+45/-45] après essai de traction longitudinale.	216
Figure VIII.5 : Maillage et définition de l'orientation de chaque pli d'un tube [+45/-45].	217
Figure VIII.6 : Exemple de conditions aux limites imposées au tube pour un calcul de diffusion.	218
Figure VIII.7 : Carte de la variable C_e après un vieillissement de 74 jours en immersion à 60°C, pour un tube [+45/-45]	219
Figure VIII.8 : Cinétiques d'absorption d'eau, pour un vieillissement à 60°C-100%HR.	219
Figure VIII.9 : Evolutions de rigidité, au cours du chargement, de tubes [+45/-45] et [70/20] non vieillis. Comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux	220
Figure VIII.10 : Evolutions de rigidité au cours du chargement de tubes [+45/-45] non vieillis et vieillis 74 jours en immersion à 60°C. Comparaison entre simulations numériques et essais expérimentaux	222